

German Patent No. DE 3,833,437 A1

Translated from German by the Ralph McElroy Company, Custom Division,
P.O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA

Code: 393-43317

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

GERMAN PATENT OFFICE

PATENT NO. DE 3,833,437 A1

(Offenlegungsschrift)

Int. Cl.⁵:

C 08 G 73/06
C 08 L 79/04
C 08 K 5/07
C 08 J 3/28
C 08 J 3/24
C 09 D 179/04
G 03 F 7/028
H 01 L 21/312
H 05 K 3/06

Filing No.:

P 3833437.2

Application Date:

October 1, 1988

Date Laid Open:

April 5, 1990

Applicant:

BASF AG,
6700 Ludwigshafen, DE

Inventors:

Rainer Blum,
6700 Ludwigshafen, DE

Gerd Rehmer,
6712 Bobenheim-Roxheim,
DE

Hans Schupp,
6520 Worms, DE

RADIATION-SENSITIVE MIXTURES AND THEIR USE

The invention pertains to radiation-sensitive mixtures suitable for preparation of polyimides, polyisoindoloquinazolinediones, polyoxazinediones, polyquinazolinediones, or polyquinazolones, from certain precursor stages and carbonyl compounds containing aromatic residues which are capable of hydrogen abstraction in a state excited by UV radiation, which, upon irradiation with actinic light, experience a change in solubility. They are suitable for producing insulating layers and printed circuits.

The invention pertains to radiation-sensitive mixtures containing oligomeric or polymeric precursor stages of polyimides, polyisoindoloquinazolinediones, polyoxazinediones, polyquinazolinediones, polyquinazolones, and related polyheterocycles which, in the presence of suitable initiators, have a different solubility after irradiation, preferably by UV radiation; a process for their preparation; and their use.

It is known to produce structured layers, especially for constructing electronic circuits, by initially applying soluble radiation-sensitive, preferably UV-sensitive, precursor stages (A) from a solution and drying it under mild conditions. Underneath a mask, a crosslinked intermediate stage (B) that is structured like the mask is then formed with radiation of a suitable wavelength. The unirradiated, i.e., the unexposed, sites that still contain the precursor (A) are then washed out with suitable solvents. The structure formed by the remaining sites can then finally be converted to the final functional structure of stage (C) by use of high temperatures.

For producing structures that are exposed to high thermal and mechanical stresses, e.g., in the production or use of

printed circuits in microelectronics, for functional stage (C), substances are preferred that use the above-indicated heterocyclic or aromatic heterocyclic polymers.

The soluble precursor stages (A) for such polymers (C) generally have a polyamide basic structure, and specifically, such that another group is proximate to the amide group, generally a carboxyl, ester, or ether group that enters a condensation reaction with the amide group upon high-temperature conversion to stage (C).

Two ways are known of crosslinking the polyamide basic structures of (A) with radiation.

1. Direct crosslinking on the basic chain of the polymer, in which one starts with benzophenone or carbonyl compounds that are structurally similar to benzophenone which crosslink with UV light at the carbonyl group in the presence of suitable photoinitiators. Such systems are described in, e.g., EP-A 0,134,752, EP-A 0,181,837, EP-A 0,162,017, and US-A 4,568,601.

2. Crosslinking by means of side chains with olefinically unsaturated groups and preparation of precursor stages suitable for this as is described in, e.g., DE-A 2,437,397, DE-A 2,437,348, DE-A 2,437,413, DE-A 2,437,369, DE-A 2,919,840, DE-A 2,919,841, DE-A 2,933,826, [and] DE-A 2,308,830.

Precursor stages of the indicated kind that are soluble in organic solvents are known, for example, from DE-PS 2,308,830. The known polymeric precursor stages are polyaddition or polycondensation products of polyfunctional carbocyclic or heterocyclic compounds with radiation-sensitive residues with diamines, diisocyanates, bis(acid chlorides), or dicarboxylic

acids. The compounds having radiation-sensitive residues can contain two carboxyl, carboxylic acid chloride, amino, isocyanate, or hydroxy groups that are suitable for addition or condensation reactions, and in ortho or para position to these, have ethylenically unsaturated groups bound to carbonyl groups in an ester-like manner. The diamines, diisocyanates, bis(acid chlorides), and carboxylic acids that are to react with these compounds usually have at least one cyclic structural element.

In this, radiation-reactive polyimide precursor stages are produced, especially in such a manner that unsaturated alcohols such as allyl alcohol are added to tetracarboxylic acid dianhydrides such as pyromellitic acid dianhydride, the free carboxylic acids of the diesters so formed are converted to acid chloride groups, and the diester bis(acid chlorides) that are formed are subjected to a polycondensation reaction with a usually aromatic diamine such as diaminodiphenyl ether. In the use of diamino compounds that contain ortho amide groups, polyisoindoloquinazolinediones are formed in a corresponding manner.

Polyoxazinedione precursor stages are formed by polyaddition of polydiisocyanates such as diphenylmethane diisocyanate to phenolic hydroxy groups of olefinically unsaturated diesters such as methylenedisalicylic acid esters and, in a corresponding manner, polyquinazolinediones [are formed] by polyaddition of diisocyanates to amino groups of olefinically unsaturated diesters.

The known methods of preparation generally require several reaction steps and low temperatures as well. In addition to this, in the use of acid chlorides, extensive purification of the

reaction products is necessary, i.e., the synthesis of unsaturated diesters of the indicated type is difficult to do.

In DE-A 2,933,826, a way is shown for partially circumventing these difficulties by addition of unsaturated epoxides to the carboxyl-group-containing precursor stages. What is disadvantageous in this is the fact that carboxyl groups only react with epoxide groups at a satisfactory rate at higher temperatures and with catalysts. This leads to the fact that insoluble products from partial imidization or partially crosslinked products are frequently formed.

The disadvantages of this principle are therefore the difficulty of building the (A) stages which arises from the unsaturated character of the starting and final substances.

For example, only relatively low temperatures can be used, which engenders long reaction times and poor yields. In addition, in part, polymerization inhibitors must nevertheless be added during preparation and later removed again in cumbersome purification steps in order to attain high sensitivity to light in the application.

An additional disadvantage appears in the storage and processing of the unsaturated stages (A), which must be done under an inert gas and with cooling due to the danger of oxidation and polymerization.

The goal of the present invention is to make available oligomeric and/or polymeric precursor stages of polyimides, polyisoindoloquinazolinediones, polyoxazinediones, polyquinazolinediones, polyquinazolones, and related polyheterocycles that are soluble in organic solvents, are radiation-reactive, can be prepared simply, and can be stored and

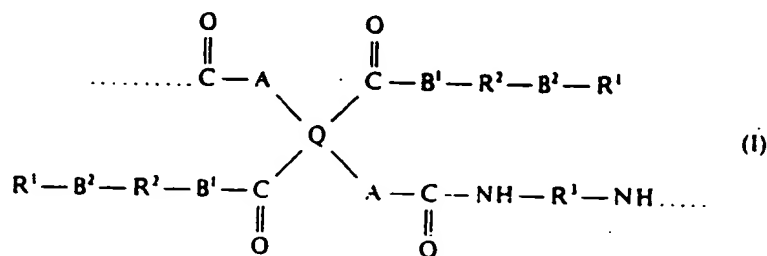
processed without special precautionary measures such as [use of] inert gas and cooling.

Surprisingly, this goal can be attained according to the invention by introduction of double-bond-free residues that are easily capable of giving off hydrogen, indicated as R^1 and described more specifically below, into precursor stages (A) with the joint use of certain carbonyl compounds.

In this, the residues R^1 in precursor stages (A) are located in a suitable position to the amide group so that they can enter a high-temperature condensation reaction and thus produce the highly heat-resistant substances of stage (C).

The objects of the present invention are suitable radiation-sensitive mixtures for preparation of polyimides, polyisoindoloquinazolinediones, polyoxazinediones, polyquinazolinediones, or polyquinazolones which, upon irradiation with actinic light, experience a solubility change [and] which are characterized by the fact that the radiation-sensitive mixtures consist of

(a) one or more precursor stages that contain structural elements of general formula (I)



in which

A = -O-, -NH-, or a single bond,

Q = an aromatic or heterocyclic tetravalent residue or a residue containing two bivalent aromatic residues connected with one another by means of a bridge group in which two of the valences are located adjacent to each other,

B¹ = -O- or -NR⁴-,

B² = -NH-CO-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CO-, or a single bond,

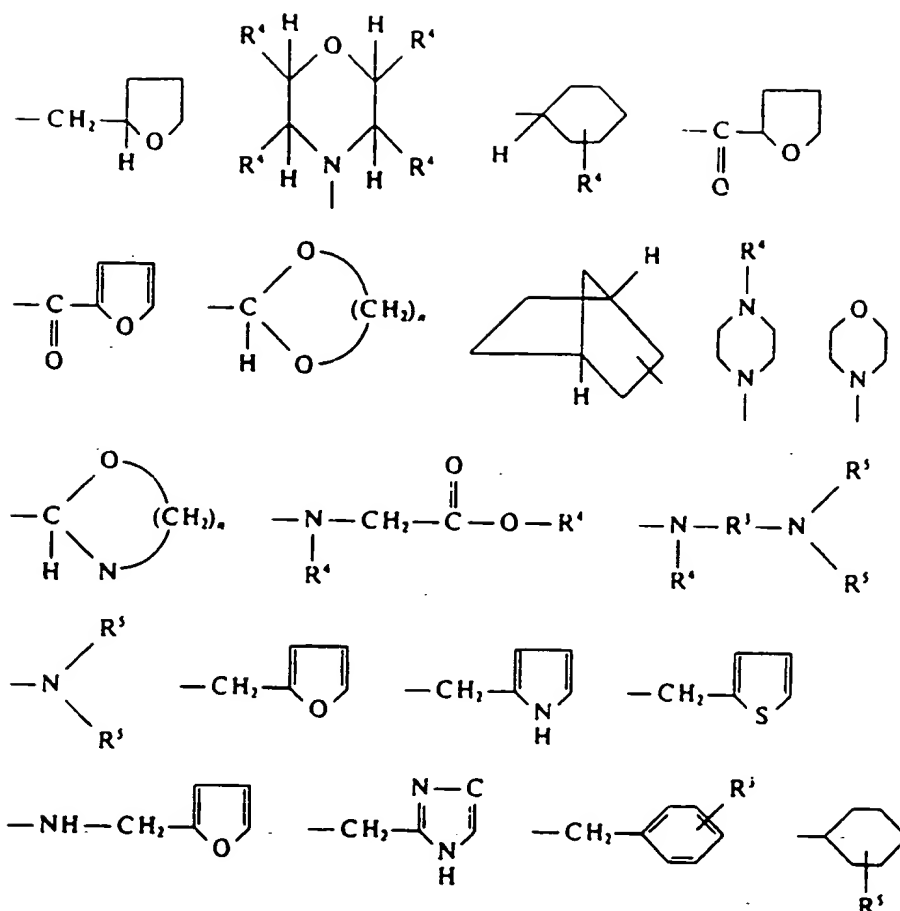
R¹ = a residue that easily gives off hydrogen,

R² = is a bivalent aliphatic or aromatic residue or a simple bond,

R³ = a bivalent aliphatic, cycloaliphatic, aromatic, or heterocyclic residue that is possibly halogen-substituted,

R⁴ = H, linear or branched alkyl, which can be halogen-substituted,

provided that the R¹ residue that can easily give off hydrogen is chosen from the group of isoalkyls, aminoisoalkyls, cycloisoalkyls, cycloisoalkyls with one or more hetero atoms, or groups with the following general formula



in which

$n = 2$ or 3 , and

R^5 = alkyl, aryl, halogen-substituted alkyl, or halogen- or otherwise-substituted aryl;

b) one or more carbonyl compounds containing aromatic residues that are capable of hydrogen abstraction in a state of stimulation from UV radiation, as well as possibly

c) one or more substances from the group of photoinitiators, photosensitizers, (leuco) dyes, and aliphatic ketones.

As carbonyl compound (b) containing aromatic residues, especially those can be considered from the group of benzophenone, xanthone, thioxanthone, fluorenone, benzil, acenaphthenequinone, tetralone, benzylideneacetone, dibenzylideneacetophenone, benzoin, benzoin ether, benzanilide, acetophenone, propiophenone, naphthoquinone, anthraquinone, anthrone, or carbonyl compounds derived from these basic units by halogenation or alkylation.

Likewise, as carbonyl compounds (b), benzophenone and benzophenone derivatives can be used alone or in admixture with 2-, 3-, and 4-hydroxybenzophenone, benzophenone-2-carboxylic acid, benzophenone-3-carboxylic acid, benzophenone-4-carboxylic acid, benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic acid and its anhydrides, 3,3',4,4'-tetra(tert-butylperoxycarbonyl)benzophenone, 2-, 3-, and 4-phenylbenzophenone, 2-, 3-, and 4-alkylbenzophenone with 1 to 10 C atoms in the alkyl residue; halogenated (monoalkyl)benzophenones such as 4-(trifluoromethyl)benzophenone as well as heterocericum dianthrone [sic] and its endo-peroxide; or ketones such as 2-acetonaphthone, 4-aminobenzophenone, Michler's ketone, and the salts of these amines; as well as possibly additional aliphatic ketones also, such as acetone, methyl isobutyl ketone, isoamyl ketone; and copolymers of carbon monoxide with ethylene.

The radiation-sensitive mixtures of the invention generally contain the carbonyl compounds (b) in an amount of 0.001 to 200 wt%, preferably 1 to 10 wt%, based on the radiation-sensitive precursor stage (a).

The carbonyl compounds (b) in the radiation-sensitive mixtures of the invention can be used in solid, dissolved, dispersed, or molten [and] monomeric or polymeric form; in addition, to improve the light sensitivity or to adjust the absorption to a UV radiation source, noncarbonyl photoinitiators, photosensitizers, and/or certain (leuco) dyes can be added.

The precursor stages (a) can be used in monomeric, oligomeric, or polymeric form or in mixtures of different stages of polymerization.

For building precursor stages (a), carboxyl-group-containing polyaddition products of aromatic and/or heterocyclic tetracarboxylic acid anhydrides and diamino compounds can be connected to the carboxyl groups with residue R^I by means of an ester, ether, amide, or urethane group; or carboxyl-group-containing polyaddition products of aromatic and/or heterocyclic dihydroxydicarboxylic acids and diisocyanates can be connected to the carboxyl groups with residue R^I by means of an ester, ether, amide, or urethane group; or carboxyl-group-containing polyaddition products of aromatic and/or heterocyclic diaminodicarboxylic acids and diisocyanates can be connected to the carboxyl groups with residue R^I by means of an ester, ether, amide, or urethane group.

An [additional] object of the present invention is also a process for preparation of the radiation-sensitive mixtures of the invention, in which for introduction of the R^I residues into precursor stages (a), carboxyl-group-containing polyaddition products of aromatic and/or heterocyclic diaminodicarboxylic acids and diisocyanates, and/or carboxyl-group-containing

polyaddition products of aromatic and/or heterocyclic dihydroxydicarboxylic acids and diisocyanates, and/or carboxyl-group-containing polyaddition products of aromatic and/or heterocyclic tetracarboxylic acid anhydrides and diamino compounds are reacted with monoadducts of diisocyanates with compounds with structures R^1-OH , R^1-NH_2 , $R^1-(B^2)-NH_2$, and/or R^1-COOH .

It is preferred to introduce the R^1 residues into the carboxyl-group-containing polyaddition products of aromatic and/or heterocyclic diaminodicarboxylic acids and diisocyanates, and/or carboxyl-group-containing polyaddition products of aromatic and/or heterocyclic dihydroxydicarboxylic acids and diisocyanates, and/or carboxyl-group-containing polyaddition products of aromatic and/or heterocyclic tetracarboxylic acid anhydrides and diamino compounds in such amounts that the ratio of the R^1 residues to the carboxyl groups of the carboxyl-group-containing polyaddition products is 1:1 to 0.05:1.

In this, preferably pyromellitic acid anhydride and/or benzophenonetetracarboxylic acid anhydride are used as the tetracarboxylic acid anhydride;

4,4'-dihydroxydiphenylmethane-3,3'-dicarboxylic acid as the dihydroxycarboxylic acid; and 4,4'-diaminodiphenylmethane-3,3'-dicarboxylic acid as the diaminodicarboxylic acid.

The radiation-sensitive mixtures of the invention, in addition to groups that can be crosslinked by means of the R^1 residues contained therein, can also contain further radiation-sensitive residues, especially residues with ethylenic double bonds, or other residues that crosslink by means of bisazides.

The radiation-sensitive mixtures of the invention can also be used in admixture with other radiation-sensitive substances and/or radiation-insensitive substances.

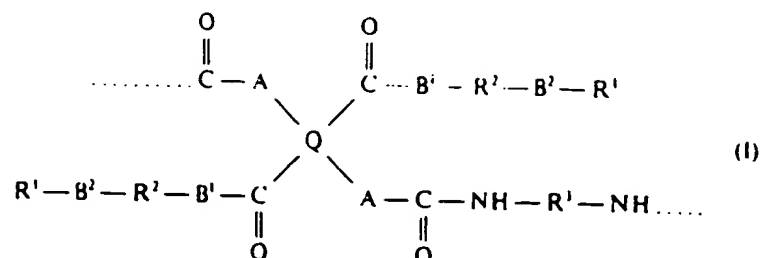
[Another] object of the invention is also the use of the radiation-sensitive mixtures of the invention for lacquers, potting materials, and coating materials as well as for producing protective and insulating layers for use in producing printed and integrated circuits, in which they are subject to radiation crosslinking and/or thermal posttreatment or in which they are exposed under a mask and thereby partially radiation crosslinked, whereafter they are structured with suitable solvents and then possibly subjected to a thermal posttreatment.

The precursor stages (A) used according to the invention are soluble in organic solvents, especially polar solvents, such as, e.g., formamide, acetamide, N-methylformamide, N,N-dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, N,N-dimethylacetamide, butyrolactone, caprolactam, hexamethylphosphoric acid trisamide, or mixtures thereof; they can be prepared simply and stored and processed without use of special precautionary measures without losing their reactivity to radiation.

The radiation-sensitive mixtures of the invention, i.e., the mixtures of (a), precursor stages (A), and carbonyl compounds (b) that are capable of hydrogen abstraction in a state of excitation by UV radiation are characterized especially by formation of sharp contours in photostructuring and good, permanent heat resistance in the final functional structure.

With regard to the structural components of the precursor stages (A) of the invention and the radiation-reactive mixtures, the following can be said in more detail.

The precursor stages (a) [sic; (A)] of the invention contain or preferably consist of groups of general formula (I)



in which

A = -O-, -NH-, or a single bond,

Q = a possibly halogenated, at least partially aromatic or heterocyclic tetravalent, i.e., tetrafunctional, residue in which at least two valences are located adjacent to one another or a residue containing two bivalent aromatic residues connected with one another by means of a bridge group Y (see below), i.e., an overall tetravalent residue in which two of the valences are located in adjacent position to each other; if the Q residue has several aromatic and/or heterocyclic structural elements, the valence pairs are in terminal position of such structural elements;

B¹ = -O- or -NR⁴-, preferably -NH- or a bivalent residue such as, e.g., -S- [or] -SO₂-,

B² = -NH-CO-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CO-, or a single bond,

R² = a divalent aliphatic or aromatic residue, for example, hexamethylene, ethylene, phenylene, toluylene or a simple bond,

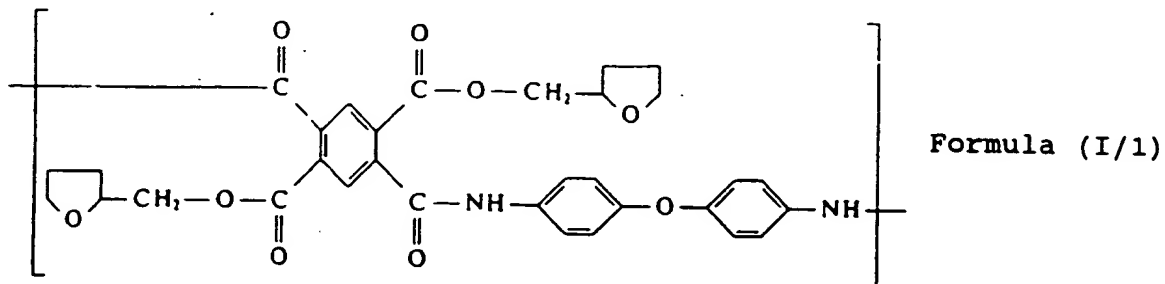
R³ = a divalent aliphatic, cycloaliphatic, aromatic, or heterocyclic residue, for example, diphenylene, phenylene, methyldicyclohexylene, methyldiphenylene, oxydiphenylene,

tetraisopropoxydiphenylene, wherein these residues can also be halogen-substituted,

R^1 = a residue that easily gives off hydrogen from the group of: isoalkyls with 3 to 15 carbon atoms such as, e.g., isopropyl, isobutyl, ethylhexyl; aminoisoalkyls with 3 to 15 carbon atoms such as, e.g., diisopropylaminoethyl, isopropylaminoalkyl, N-isobutyl- or N-isopropylaminoalkyl; cycloisoalkyls with 6 to 15 carbon atoms, for example, methylcyclohexyl; cycloisoalkyls containing one or more hetero atoms; or aromatic residues substituted with isoalkyls, aminoisoalkyls, or cycloisoalkyls such as, e.g., furfuryl, tetrahydrofurfuryl, benzyl, cumyl, p-menthyl, terpene, [or] thymol residues; or groups with the following formulas

e.g., Cl, F, or Br, [or] aryl substituted with halogens such as, e.g., Cl, F, or Br.

Examples of precursor stages (a) of general formula (I) are:



Q: Pyromellitic acid residue

R³: Diaminodiphenyl oxide residue

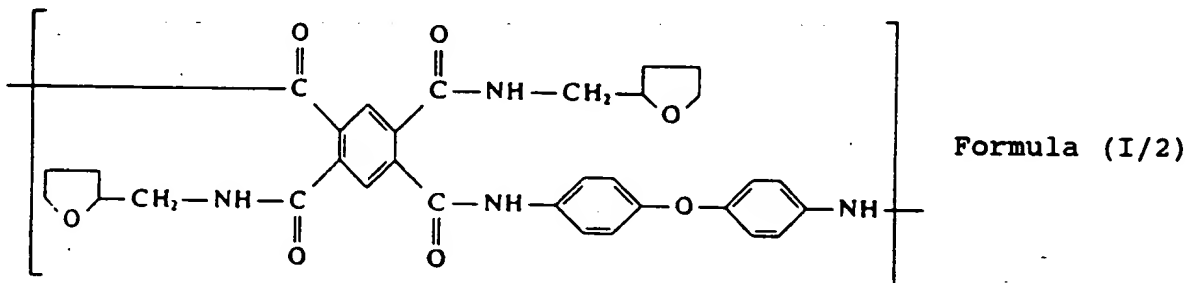
B¹: -O-

R²: Single bond

B²: Single bond

R¹: Tetrahydrofurfuryl residue

A: Single bond



Q: Pyromellitic acid residue

R³: Diaminodiphenyl oxide residue

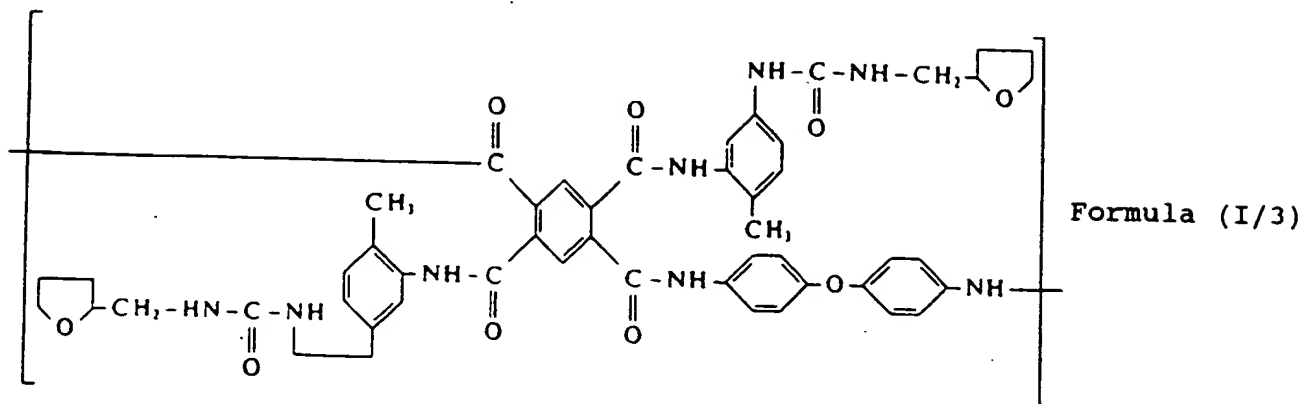
B¹: -O-

R²: Single bond

B²: Single bond

R¹: Tetrahydrofurfuryl residue

A: Single bond



Q: Pyromellitic acid residue

R³: Diaminodiphenyl oxide residue

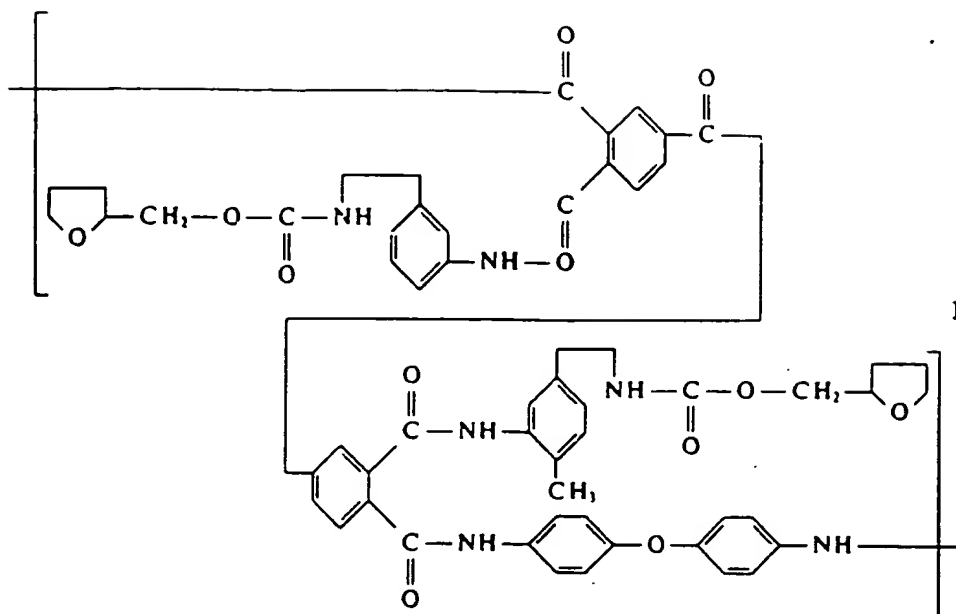
B¹: -NH-

R²: Toluylene

B²: -NH-CO-NH-

R¹: Tetrahydrofurfuryl residue

A: Single bond



Formula (I/4)

Q: Benzophenonetetracarboxylic acid residue

R³: Diaminodiphenyl oxide residue

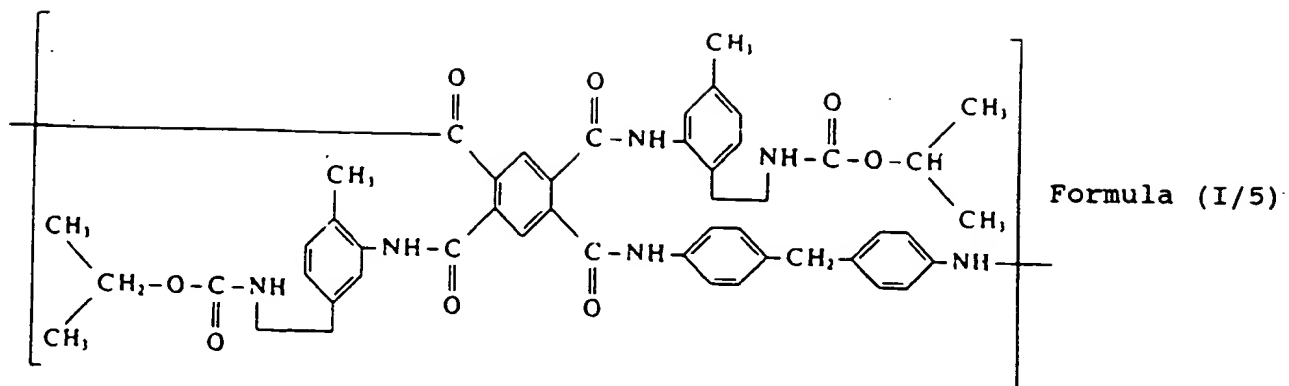
B¹: -NH-

R²: Toluylene

B²: -NH-CO-O-

R¹: Tetrahydrofurfuryl residue

A: Single bond



Q: Pyromellitic acid residue

R³: Diaminodiphenylmethane residue

B¹: -NH-

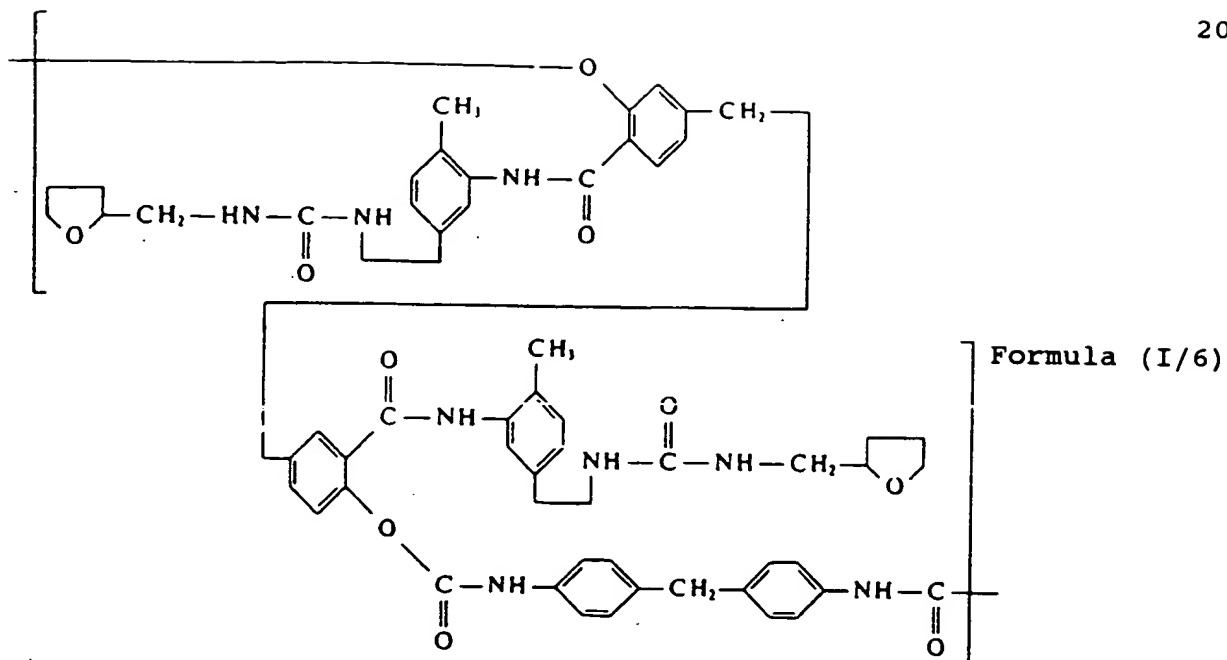
R²: Toluylene

B²: -NH-CO-O-

R¹: Isopropyl residue

A: Single bond

Upon treatment at higher temperatures, generally $\geq 150^{\circ}\text{C}$, precursor stages (a) of formulas (I/1) to (I/5) lead to polyimides as stage (C) substances.



Q: 3,3'-Dicarboxy-4,4'-dihydroxydiphenylmethane residue

R³: Based on 4,4'-diisocyanatodiphenylmethane residue

B¹: -NH-

R²: Toluylene

B²: -NH-CO-NH-

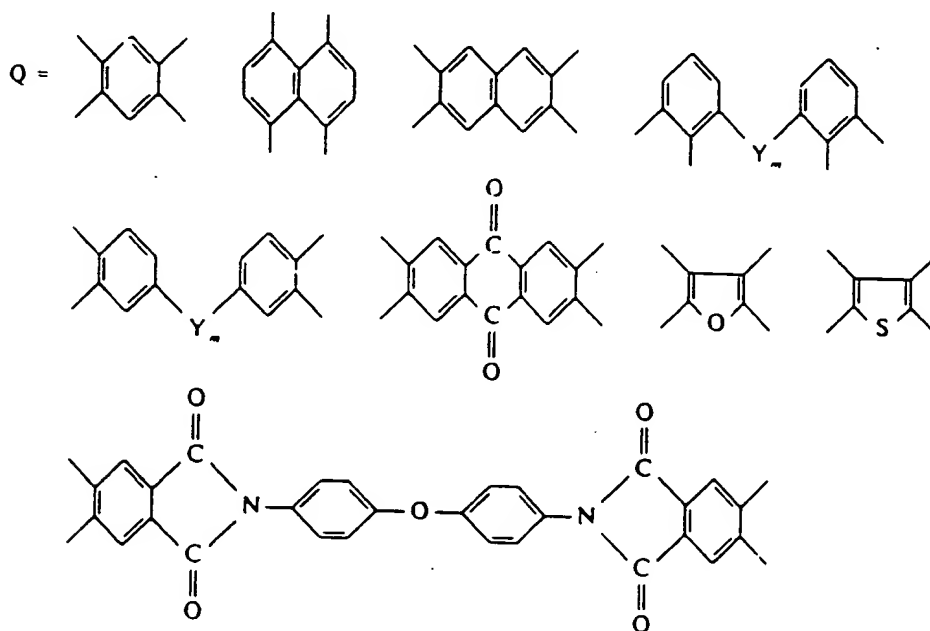
R¹: Tetrahydrofurfuryl residue

A: -O-

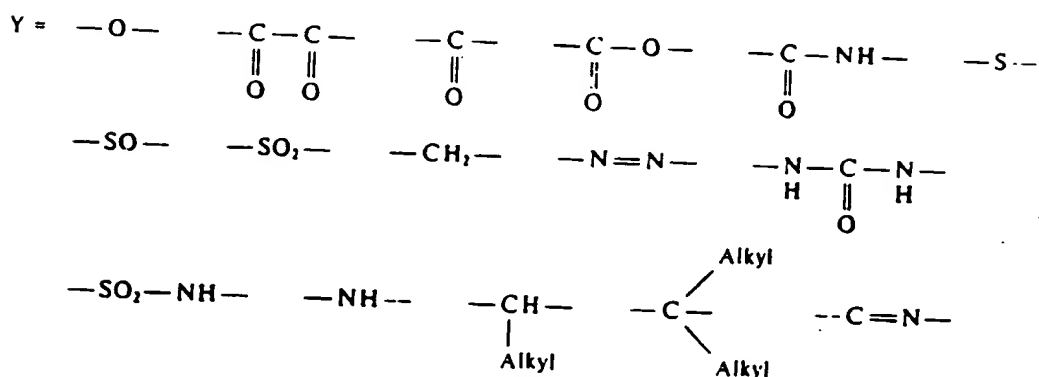
Upon treatment at higher temperatures, generally $\geq 150^{\circ}\text{C}$, precursor stages (a) of formula (I/6) lead to polybenzoxazinediones as stage (C) substances.

The precursor stages (a) of formulas (I/1) to (I/6) can have degrees of polymerization of 2 to 200 for example.

For the tetravalent residue Q in general formula (I), for example, the following can be considered without restricting the claimed structures to those with these structural elements.



in which



m = 0 to 1 [and]

alkyl = alkyl groups with 1 to 15 carbon atoms in each case.

In principle, the method for building the oligomeric and/or precursor stages (a) of the invention are [part of] the state of the art.

Basically, two paths can be used:

1. Introduction of the light-sensitive group into the monomeric building blocks and building the higher-molecular precursor stages thereafter.

A typical example for this path is given in DE-A 2,437,397, namely the addition of allyl alcohol to pyromellitic acid anhydride, reaction of the semi-ester formed with thionyl chloride to give the acid chloride, and building the polymer from this with diamines.

Additional documents on the state of the art in which paths for starting from unsaturated monomeric building blocks are extensively described are, e.g., DE-A 2,437,369 DE-A 2,437,413, DE-A 2,919,840, DE-A 2,919,841, DE-A 3,411,660, DE-A 3,411,697, DE-A 3,411,706, DE-A 3,411,714, US-A 551,522, and US-A 4,558,117 [sic].

2. A second path for introducing light-sensitive unsaturated groups consists of initially building polymeric or oligomeric products without light-sensitive groups and then introducing light-sensitive groups into these.

A typical example for this path is described in, e.g., DE-A 2,933,826: pyromellitic acid anhydride and diaminodiphenyl oxide in dimethylacetamide as solvent are added to a polyamide containing carboxyl groups. Double bonds are then introduced into these carboxyl groups with glycidyl methacrylate, whereby preproducts are formed that can be crosslinked by UV light in the presence of photoinitiators.

Additional documents on the state of the art in which the latter introduction of light-sensitive groups into polymeric precursor products are described are, e.g., DE-A 2,933,827 and DE-A 3,021,748.

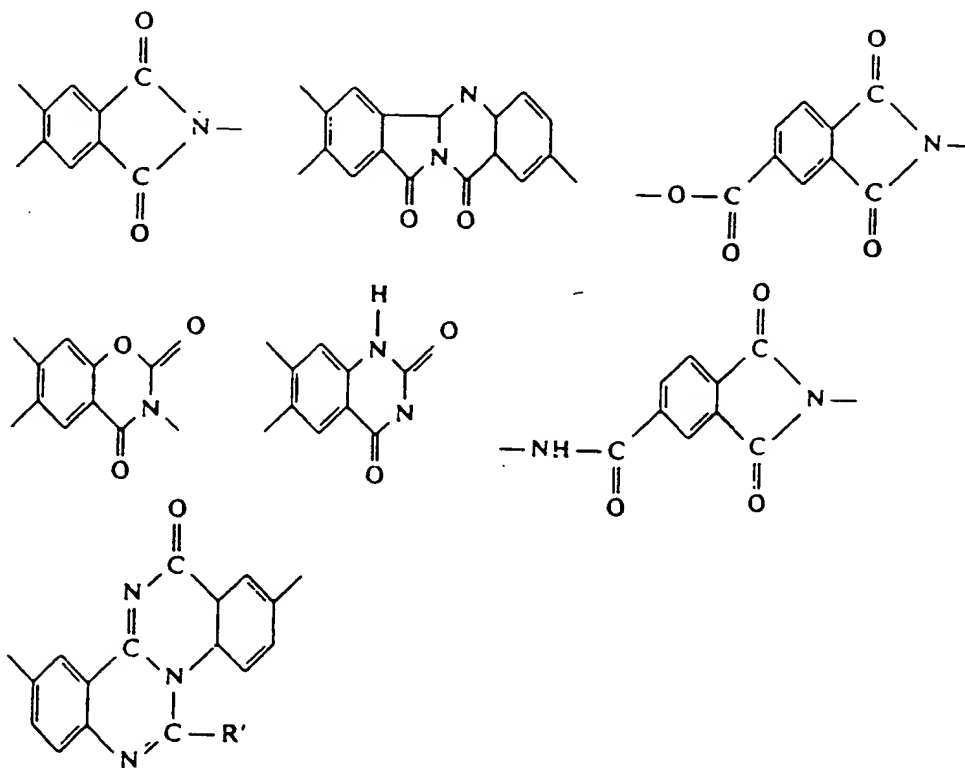
According to the invention, polymeric and/or oligomeric precursor stages (a) for polyimides, polyisoindoloquinazolinediones, polyoxazinediones, polyquinazolinediones, and related polyheterocycles that are known in and of themselves are made accessible to radiation crosslinking in that R¹ residues acting as a light-sensitive group are introduced into these [former] in a manner known in and of itself.

The precursor stages (a) of the invention that contain light-sensitive R¹ residues are used in combination with carbonyl compounds that are capable of hydrogen abstraction in a state of excitation by UV light.

Light-sensitive R¹ residues in the sense of the present invention are those that have a hydrogen atom that can easily be abstracted and which can be aliphatic, cycloaliphatic, aromatic, aliphatic/aromatic, and can contain hetero atoms, as has already been indicated above.

Building of the polymeric and/or oligomeric precursor stages (a) containing carboxyl-group-containing R¹ residues generally starts from polycarboxylic acids and/or polycarboxylic acid anhydrides, polyhydroxypolycarboxylic acids, polyaminopolycarboxylic acids, preferably from tetracarboxylic acids or tetracarboxylic acid anhydrides, which constitute the residue Q in formula (I).

Derived from this residue Q, the final products (C) preferably contain the following structural units:



(R' = alkyl with 1 to 6 carbon atoms or H)

Examples of polycarboxylic acids from which the residue Q of formula (I) can be derived are, e.g., the following acids or anhydrides: 2,3,9,10-perylenetetracarboxylic acid, 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic acid, 2,6-dichloronaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid, 2,7-dichloronaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid, phenanthrene-1,8,9,10-tetracarboxylic acid, pyromellitic acid, trimellitic acid, 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid,

2,2',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid,
 4,4'-isopropylidenediphthalic acid, 3,3'-propylidenediphthalic
 acid, 4,4'-oxydiphthalic acid, 4,4'-sulfonyldiphthalic acid,
 3,3'-oxydiphthalic acid, dicarboxydihydroxydiphenylmethane
 isomers, diaminodicarboxyphenylmethane isomers,
 dicarboxydihydroxyphenyl oxide isomers, diaminodicarboxyphenyl
 oxide isomers, dicarboxydihydroxydiphenylsulfone isomers,
 diaminodihydroxydiphenylsulfoxide isomers,
 4,4'-methylenediphthalic acid, 4,4'-thiodiphthalic acid,
 4,4'-acetylidenediphthalic acid,
 2,3,6,7-naphthalenetetracarboxylic acid,
 1,2,4,5-naphthalenetetracarboxylic acid,
 1,2,3,5-naphthalenetetracarboxylic acid,
 benzene-1,2,3,4-tetracarboxylic acid,
 thiophene-2,3,4,5-tetracarboxylic acid,
 1-(3',4'-dicarboxyphenyl)-1,3,3-trimethylindan-5,6-dicarboxylic
 acid,
 1-(3',4'-dicarboxyphenyl)-1,3,3-trimethylindan-6,7-dicarboxylic
 acid, pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylic acid,
 tetrahydrofuran-tetracarboxylic acid, benzophenone-tetracarboxylic
 acid, as well as substitution products of these polycarboxylic
 acids, especially halogen and/or alkyl substitution products.

For introduction of the R³ residues into the precursor
 products (a) one can start from diamines or diisocyanates.

Suitable diamines are, e.g., 4,4-diaminodiphenyl ether,
 4,4-methylenebis(o-chloroaniline), 3,3'-dichlorobenzidine,
 3,3'-sulfonyldianiline, 4,4'-diaminobenzophenone,
 1,5-diaminonaphthalene, bis(4-aminophenyl)dimethylsilane,

bis(4-aminophenyl)diethylsilane,
 bis(4-aminophenyl)diphenylsilane,
 bis(4-aminophenyl)dimethylsilane,
 bis(4-aminophenyl)ethylphosphine oxide,
 N-(bis(4-aminophenyl))-N-methylamine,
 N-(bis(4-aminophenyl))-N-phenylamine,
 4,4'-methylbis(3-methylaniline),
 4,4'-methylenebis(2-ethylaniline),
 4,4'-methylenebis(4-methoxyaniline),
 5,5'-methylenebis(2-aminophenol),
 4,4'-methylenebis(2-methylaniline), 5,5'-oxybis(2-aminophenol),
 4,4'-thiobis(2-methylaniline), 4,4'-thiobis(2-methoxyaniline),
 4,4'-thiobis(2-chloroaniline), 4,4'-sulfonylbis(2-ethoxyaniline),
 4,4'-sulfonylbis(2-chloroaniline),
 5,5'-sulfonylbis(2-aminophenol),
 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminobenzophenone,
 3,3'-dimethoxy-4,4'-diaminobenzophenone,
 3,3'-dichloro-4,4'-diaminobenzophenone, 4,4'-diaminobiphenyl,
 m-phenylenediamine, p-phenylenediamine, 4,4'-methylenedianiline,
 4,4'-oxydianiline, 4,4'-thiodianiline, 4,4'-sulfonyldianiline,
 4,4'-dipropylidenedianiline, 3,3'-dimethylbenzidine,
 3,3'-dimethoxybenzidine, 3,3'-dicarboxybenzidine, [and]
 diaminotoluene.

In this, the concept of "diamine" is also intended to include compounds that contain the structural element -N-N-, i.e., derivatives of hydrazine.

Suitable diisocyanates are, e.g., toluylenediisocyanate, isophoronediiisocyanate, diisocyanatodiphenylmethane, trimethylhexamethylenediisocyanate, hexamethylenediisocyanate,

dicyclohexylmethanediisocyanate, and the dimers of these isocyanates formed by means of uret dione [sic] groups; additionally, monomeric, oligomeric, and/or polymeric diisocyanates that are obtained by reaction of bifunctional compounds with isocyanate groups, e.g., diamines or diols with diisocyanate groups.

These starting materials are known or can be prepared by processes known in and of themselves.

Preferably precursor products (a) are constructed which after conversion into the final state (C) have high temperature resistance.

Construction of the polymeric precursor stages (a) is done in suitable organic solvents; these are preferably formamide, acetamide, N-methylformamide, N,N-dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, N,N-dimethylacetamide, butyrolactone, caprolactam, [and] hexamethylphosphoric acid trisamide, among others.

The preparation of the precursor stages (a) of the invention can be done in the manner described above for the introduction of double bonds under [paragraph] 1 or preferably in the manner described in [paragraph] 2. In this, aromatic and/or heterocyclic tetracarboxylic acid anhydrides are reacted with diamino compounds and/or diamino compounds with at least one ortho amide group, or aromatic and/or heterocyclic dihydroxydicarboxylic acids and/or diaminodicarboxylic acids [are reacted] with diisocyanates to give carboxyl-group-containing polyaddition products.

Into these carboxyl-group-containing polyaddition products, the light-sensitive R¹ residues in combination with certain carbonyl compounds are introduced in such a manner that R¹ residues with amine or hydroxy groups are attached by means of amide or ester groups by known methods of organic chemistry.

In addition, it is possible to react the R¹ residues containing epoxide or isocyanate groups with the carboxyl-group-containing polyaddition products [to give] the precursor products (a) of the invention.

As carbonyl compounds that are capable of hydrogen abstraction in a state of excitation by UV radiation, preferably aromatic ketones such as benzophenone, xanthone, thioxanthone, fluorenone, benzil, acenaphthenequinone, tetralone, benzylideneacetone, dibenzilidene [sic; previously, dibenzylideneacetophenone], benzoin, benzoin ether, naphthoquinone, anthraquinone, [and] anthrone are suitable as well as carbonyl compounds derived from these basic units, e.g., by halogenation, or alkylation as well as aromatic/aliphatic ketones such as acetophenone and propiophenone.

Especially preferred are benzophenone and benzophenone derivatives, alone or in admixture, such as, e.g., 2-, 3-, and 4-hydroxybenzophenone, benzophenone-2-carboxylic acid, benzophenone-3-carboxylic acid, benzophenone-4-carboxylic acid, benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic acid and its anhydrides, 3,3',4,4'-tetra(tert-butylperoxycarbonyl)benzophenone, 2-, 3-, and 4-phenylbenzophenone, 2-, 3-, and 4-alkylbenzophenones with 1 to 10 C atoms in the alkyl residue [and] halogenated (monoalkyl)benzophenones such as 4-(trifluoromethyl)benzophenone.

Also suitable is heterocericium dianthrone and its endo-peroxide. Additionally suitable are ketones such as 2-acetonaphthone, 4-aminobenzophenone, as well as 4,4'-tetramethylaminobenzophenone and the salts of these amines. In addition, aliphatic ketones such as acetone, methyl isobutyl ketone, isoamyl ketone and copolymers of carbon monoxide with ethylene can also be used.

Mixtures of such carbonyl compounds can also be used advantageously.

In this, the carbonyl compound is generally used in an amount of 0.001 to 200, preferably 1 to 10, wt%, based on the precursor stage (a). The carbonyl compounds can be used in solid, dissolved, dispersed, or molten [and] monomeric and/or polymeric form.

The amount of carbonyl compound to be advantageously used is determined, among other things, by the desired application thickness, the degree of polymerization of the precursor stage (a), the chemical structure of precursor stage (a), and the spectrum of the UV radiation source used.

Moreover, e.g., for improving the light sensitivity or for adjusting the absorption to a UV radiation source, it is possible to add additional noncarbonyl photoinitiators, sensitizers, and/or certain dyes or leuco dyes.

The choice of suitable additional sensitizers, photoinitiators, and/or dyes is done in the usual manner according to the state of the art. Additional conventional aids and additives, especially spreading improvers and adhesion-imparting agents, can likewise be added.

The most important application of the products of the invention are photoresists, in which, after exposure under a

mask, structuring is done with a suitable solvent, and the structured layers are then converted to the final functional layer (C) using higher temperatures.

However, other applications such as insulating and protective layers in electrotechnology, electronics, and microelectronics are also possible, in which the substances of the invention can be used in stages (B) and (C).

Moreover, the substances of the invention can advantageously be used as coatings for optical fibers.

The invention will be described in more detail [below] based on examples of embodiments.

The indicated parts and percentages in the following examples are parts by weight and wt% insofar as not otherwise indicated.

1. Preparation of a carboxyl-group-containing polyaddition product

109 parts pyromellitic acid anhydride (0.5 mol) and
486 parts N-methylpyrrolidone

are dissolved at 60°C with stirring in a reaction flask that is pressure-equalized by means of a U-tube filled with dessicant. By means of a dropping funnel, a solution of

100 parts diaminodiphenyl oxide (0.5 mol) in
350 parts N-methylpyrrolidone

is added within one hour. The temperature then rises to 66°C.

[The mixture] is stirred at 75°C for one hour and then cooled. A viscous resin solution is obtained.

Characterization: AN [acid number]: 53.2

Viscosity: 5750 mPa·sec at D [expansion unknown] = 100 L/sec

IR spectrum: typical amide band combination at 1720, 1663, 1543, 1500, and 1240 cm^{-1} .

2. Preparation of an isocyanate with R^1 residues

174 parts 2,4-toluylenediisocyanate (1 mol = 2 Eq)
are reacted dropwise with stirring within 2 h with a solution of
72 parts tetrahydrofurfuryl alcohol (1 mol = 1 Eq)
0.1 part dibutyltin dilaurate
0.1 part benzoyl chloride in
127 parts n-butyl acetate.

In this, the temperature then rises from 23°C to 39°C. [The mixture] is stirred for an additional 2 h at 35°C. A low-viscosity liquid with an NCO content of 10.8% is obtained.

Example 1

200 parts of the carboxyl-group-containing polyaddition product (see 1 above) and

0.3 part dimethylaminopyridine
are reacted rapidly with

76 parts of the isocyanate with residue R^1 (see 2 above) with stirring in a glass flask with attached bubble counter. Gas development ensues which subsides after approximately two hours. [The mixture] is stirred an additional two hours at 60°C; gas development is stronger at first and then ceases. This resin

solution is tested with and without addition of 2% benzophenone (see Table).

Example 2

218 parts pyromellitic acid anhydride (1 mol) are stirred with a stoichiometric excess of 900 parts tetrahydrofurfuryl alcohol and 1 part triethylamine in a stirred flask for 5 h at 65°C. Thereafter, the excess of tetrahydrofurfuryl alcohol is exhaustively distilled off under vacuum. Based on the mass of the residue (365 g) and the acid number (314), pyromellitic acid ditetrahydrofurfuryl ester is obtained. Thereafter, 600 parts thionyl chloride are added within one hour with stirring and exclusion of water; the temperature rises to 38°C. After two hours, [the mixture] is heated to 60°C for four hours and then excess thionyl chloride is distilled off under vacuum. The residue is reacted with 100 parts dimethylacetamide and a solution of 200 parts 4,4'-diaminodiphenyl oxide in 600 parts dimethylacetamide is added within two hours at 22 to 27°C with ice cooling and then stirred an additional two hours at 40°C. A low-viscosity, brown resin solution is obtained. This is allowed to run into a mixture of equal parts of propanol/acetone/water with vigorous mixing. A brownish dispersion is then formed from which a brown resin precipitates after 48 h. The supernatant dispersion, still-turbid, is discarded, and the residue stirred up twice with fresh precipitation solvent, after several hours of standing,

dispersions are obtained above a sedimented resin. The dispersion layers are discarded.

184 parts brown, viscous, liquid resin
are obtained which are dissolved in

184 parts N-methylpyrrolidone
and stored over a molecular sieve to remove residual moisture.
This resin solution is tested with and without 2% benzophenone
(see Table).

Example 3

200 parts carboxyl-group-containing polyaddition product
(see 1 above)

are reacted with a solution of

18.6 parts tetrahydrofurfuryl alcohol in

43.4 parts N-methylpyrrolidone

in a stirred flask within 15 min. The temperature then rises to
34°C. Within 30 minutes, a solution of

39.6 parts dicyclohexylcarbodiimide in

92.4 parts N-methylpyrrolidone

is additionally added. The temperature then rises to 38°C, and a
precipitate is formed.

Thereafter, [the mixture] is stirred an additional hour to
60°C [sic], cooled, and the precipitate is filtered off. A
brownish resin solution is obtained with a viscosity of
800 mPa·sec at D = 100. This resin solution is tested with and
without addition of 2% benzophenone (see Table).

Testing of the products of the examples and a comparative example:

Resin solutions of the carboxyl-group-containing polyaddition product (see 1 above) as well as [products] of Examples 1, 2, and 3 are spread onto glass plates as is and with 2% benzophenone, based on the resin content, and dried at 50°C in a vacuum for 3 h. Nonsticking, light-brown films of 25 to 30 μm thickness are obtained. These are half covered with aluminum foil and exposed under high-pressure mercury lamps for 15 min and then tested for differences in the solubility of exposed and covered sites with a 1:1 mixture of ethanol/N-methylpyrrolidone.

The test results are given in the following table.

Table				
Harz ⁽¹⁾	⁽²⁾ Benzophenon	⁽³⁾ Löslichkeit ⁽⁴⁾ unbelichtet	⁽⁵⁾ belichtet	
carboxylgruppenhaltiges Polyadditionsprodukt ⁽⁶⁾ (vgl. unter 1.)	—			
Beispiel 1 ⁽⁷⁾	+	löslich	löslich	
	—	löslich	löslich	
Beispiel 2	+	löslich	löslich	
	—	löslich	unlöslich ⁽⁹⁾	
Beispiel 3	+	löslich	löslich	
	—	löslich	unlöslich ⁽⁷⁾	
	+	löslich	löslich ⁽⁹⁾	

- Key: 1 Resin
 2 Benzophenone
 3 Solubility
 4 Unexposed
 5 Exposed
 6 Carboxyl-group-containing polyaddition product (see 1 above)
 7 Example

- 8 Soluble
9 Insoluble

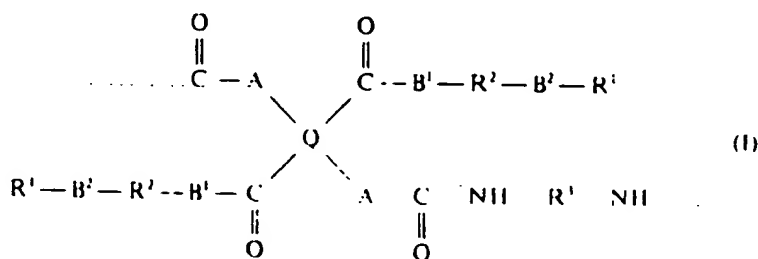
Soluble means: can be removed by light rubbing with a solvent-drenched cotton ball

Insoluble means: cannot be removed with a solvent-drenched cotton ball or [can be removed] only after longer vigorous rubbing as a brittle crosslinked resin

Claims

1. Radiation-sensitive mixture suitable for preparation of polyimides, polyisoindoloquinazolinediones, polyoxazinediones, polyquinazolinediones, or polyquinazolones, which upon irradiation with actinic light experience a change in solubility, characterized by the fact that the radiation-sensitive mixture consists of

(a) one or more precursor stages that contain structural elements of general formula (I)



in which

A = -O-, -NH-, or a singlebond,

Q = an aromatic or heterocyclic tetravalent residue or a residue containing two divalent aromatic residues connected with one

another by means of a bridge group in which two of the valences are located in adjacent position to one another in each case,

$B^1 = -O-$ or $-NR^4-$,

$B^2 = -NH-CO-NH-$, $-NH-CO-O-$, $-NH-CO-$, or a single bond,

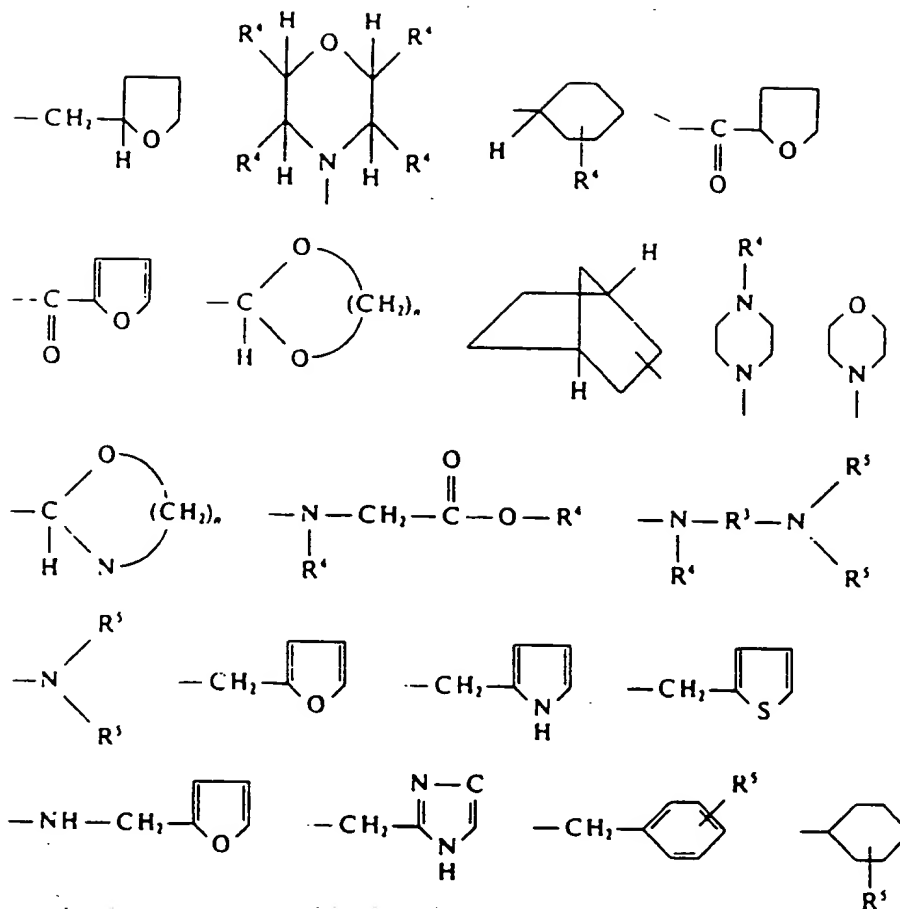
R^1 = a residue that easily gives off hydrogen,

R^2 = is a divalent aliphatic or aromatic residue or a simple bond,

R^3 = a divalent aliphatic, cycloaliphatic, aromatic, or heterocyclic residue which is possibly halogen-substituted,

R^4 = H, linear or branched alkyl which can be halogen-substituted,

provided that the R^1 residue that can easily give off hydrogen is chosen from the group of isoalkyls, aminoisoalkyls, cycloisoalkyls, cycloisoalkyls with one or more hetero atoms, or groups with the following general formula



in which

$n = 2$ or 3 , and

R^5 = alkyl, aryl, halogen-substituted alkyl, or halogen- or otherwise-substituted aryl;

b) one or more aromatic residues containing carbonyl compounds that are capable of hydrogen abstraction in a state of stimulation from UV radiation, as well as possibly

c) one or more substances from the group of photoinitiators, photosensitizers, (leuco) dyes, and aliphatic ketones.

2. Radiation-sensitive mixture according to Claim 1, characterized by the fact that as carbonyl compound (b) containing aromatic residues, at least one aromatic ketone from the group of benzophenone, xanthone, thioxanthone, fluorenone, benzil, acenaphthenequinone, tetralone, benzylideneacetone, dibenzylideneacetophenone, benzoin, benzoin ether, benzanilide, acetophenone, propiophenone, naphthoquinone, anthraquinone, anthrone, 2-, 3-, and 4-hydroxybenzophenone, benzophenone-2-carboxylic acid, benzophenone-3-carboxylic acid, benzophenone-4-carboxylic acid, benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic acid and its anhydrides, 3,3',4,4'-tetra(tert-butylperoxycarbonyl)benzophenone, 2-, 3-, and 4-phenylbenzophenone, 2-, 3-, and 4-alkylbenzophenones with 1 to 10 C atoms in the alkyl residue; halogenated (monoalkyl)benzophenone, and 4-(trifluoromethyl)benzophenone is used.

3. Radiation-sensitive mixture according to Claim 1, characterized by the fact that as carbonyl compound (b), heterocericum dianthrone, its endo-peroxide, ketones from the group of 2-acetonaphthone, 4-aminobenzophenone, Michler's ketone, and/or the salts of these amines are used.

4. Radiation-sensitive mixture according to one of Claims 1 to 3, characterized by the fact that the carbonyl compound (b) is used in an amount of 0.001 to 200 wt% based on the [amount of] precursor stage (a).

5. Radiation-sensitive mixture according to one of Claims 1 to 4, characterized by the fact that the carbonyl compounds (b)

are used in solid, dissolved, dispersed, or molten [and] monomeric and/or polymeric form.

6. Radiation-sensitive mixture according to one of the preceding claims, characterized by the fact that the precursor stages (a) are used in monomeric, oligomeric, or polymeric form, or in mixtures of various degrees of polymerization.

7. Radiation-sensitive mixture according to one of the preceding claims, characterized by the fact that as precursor stages (a), those are used which are obtained by connecting carboxyl-group-containing polyaddition products of aromatic and/or heterocyclic tetracarboxylic acid anhydrides and diamino compounds to the carboxyl groups with R^1 residues by means of an ester, ether, amide, or urethane group.

8. Radiation-sensitive mixture according to one of Claims 1 to 6, characterized by the fact that as precursor stages (a), those are used which are obtained by connecting carboxyl-group-containing polyaddition products of aromatic and/or heterocyclic dihydroxydicarboxylic acids and diisocyanates to the carboxyl groups with residue R^1 by means of an ester, ether, amide, or urethane group.

9. Radiation-sensitive mixture according to one of Claims 1 to 6, characterized by the fact that as precursor stages (a), those are used which are obtained by connecting carboxyl-group-containing polyaddition products of aromatic and/or heterocyclic diaminodicarboxylic acids and diisocyanates to the carboxyl groups with residue R^1 by means of an ester, ether, amide, or urethane group.

10. Process for preparation of radiation sensitive mixtures according to one of the preceding claims, characterized by the fact that to introduce the R^1 residue into precursor stages (a), carboxyl-group-containing polyaddition products of aromatic and/or heterocyclic diaminodicarboxylic acids and diisocyanates, and/or carboxyl-group-containing polyaddition products of aromatic and/or heterocyclic dihydroxydicarboxylic acids and diisocyanates, and/or carboxyl-group-containing polyaddition products of aromatic and/or heterocyclic tetracarboxylic acid anhydrides and diamino compounds are reacted with monoadducts of diisocyanates with compounds with structures R^1-OH , R^1-NH_2 , $R^1-(B^2)-NH_2$, and/or R^1-COOH .

11. Process according to Claim 10, characterized by the fact that the R^1 residues are introduced into the carboxyl-group-containing polyaddition products of aromatic and/or heterocyclic diaminodicarboxylic acids and diisocyanates, and/or carboxyl-group-containing polyaddition products of aromatic and/or heterocyclic dihydroxydicarboxylic acids and diisocyanates, and/or carboxyl-group-containing polyaddition products of aromatic and/or heterocyclic tetracarboxylic acid anhydrides and diamino compounds in such a manner that the ratio of R^1 residues to the carboxyl groups of the carboxyl-group-containing addition products is 1:1 to 0.05:1.

12. Process according to one of Claims 10 or 11, characterized by the fact that pyromellitic acid anhydride and/or benzophenonetetracarboxylic acid anhydride are used as tetracarboxylic acid anhydride.

13. Process according to one of Claims 10 or 11, characterized by the fact that 4,4'-dihydroxydiphenylmethane-3,3'-dicarboxylic acid is used as dihydroxydicarboxylic acid anhydride.

14. Process according to one of Claims 10 or 11, characterized by the fact that 4,4'-diaminodiphenylmethane-3,3'-dicarboxylic acid is used as diaminodicarboxylic acid.

15. Radiation-sensitive mixtures according to one of Claims 1 to 9, characterized by the fact that the precursor stages (a) are not crosslinked exclusively by means of R¹ residues but rather, contain additional radiation-sensitive residues, especially with ethylenic double bonds and/or residues that crosslink by means of bisazides.

16. Radiation-sensitive mixtures according to one of Claims 1 to 9, characterized by the fact that they contain different combinations of R¹ residues.

17. Radiation-sensitive mixtures according to one of Claims 1 to 9, 15, or 16, characterized by the fact that the radiation-sensitive mixtures additionally contain other radiation-sensitive substances and/or radiation-insensitive substances.

18. Use of the radiation-sensitive mixtures according to one of Claims 1 to 9 or 15 to 16 to produce protective and insulating layers for application in forming printed circuits and integrated circuits, in which they are subjected to radiation crosslinking and/or thermal posttreatment.

19. Use of the radiation-sensitive mixtures according to one of claims 1 to 9 or 15 to 17 to produce protective and insulating layers for application in forming printed circuits and integrated circuits, in which they are exposed under a mask [and] thereby partially radiation crosslinked [and] thereafter structured with a suitable solvent and then possibly subjected to a thermal posttreatment.

20. Use of the radiation-sensitive mixtures according to one of Claims 1 to 9 or 15 to 17 for lacquers, potting materials, and coatings.

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3833437 A1

⑳ Aktenzeichen: P 38 33 437.2
㉒ Anmeldetag: 1. 10. 88
㉔ Offenlegungstag: 5. 4. 90

⑤ Int. Cl. 5:
C 08 G 73/06
C 08 L 79/04
C 08 K 5/07
C 08 J 3/28
C 08 J 3/24
C 09 D 179/04
G 03 F 7/029
H 01 L 21/312
H 05 K 3/06

DE 3833437 A1

㉑ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:
Blum, Rainer, 6700 Ludwigshafen, DE; Rehmer,
Gerd, Dr., 6712 Bobenheim-Roxheim, DE; Schupp,
Hans, Dr., 6520 Worms, DE

⑤4 Strahlungsempfindliche Gemische und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft zur Herstellung von Polyimiden, Polyisoindolochinazolidinonen, Polyoxazindinonen, Polychinazolidinonen oder Polychinazolonen geeignete strahlungsempfindliche Gemische aus bestimmten Vorstufen und aromatische Reste enthaltenden Carbonylverbindungen, die im durch UV-Strahlung angeregten Zustand zur Wasserstoffabstraktion befähigt sind, die durch Bestrahlung mit aktinischem Licht eine Löslichkeitsdifferenzierung erfahren. Sie eignen sich zur Herstellung isolierender Schichten und gedruckter Schaltungen.

DE 3833437 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft strahlungsempfindliche Gemische die oligomere oder polymere, in Gegenwart geeigneter Initiatoren durch Strahlung, vorzugsweise UV-Strahlung, in ihrer Löslichkeit veränderliche Vorstufen von

5 Polyimiden, Polyisoindolchinazolidinonen, Polyoxyzindionen, Polychinazolidinonen, Polychinazolonen und verwandten Polyheterocyclen enthalten, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Es ist bekannt, strukturierte Schichten, insbesondere für den Aufbau elektronischer Schaltungen, dadurch zu erzeugen, daß zunächst lösliche, strahlungsempfindliche, bevorzugt UV-empfindliche Vorstufen (A) aus Lösung auf das Substrat aufgetragen und unter milden Bedingungen getrocknet werden. Unter einer Maske wird dann

10 mit Strahlen einer geeigneten Wellenlänge eine entsprechend der Maske strukturierte vernetzte Zwischenstufe (B) gebildet. Mit geeigneten Lösemitteln werden die nicht bestrahlten, d. h. unbelichteten Stellen, die noch die Vorstufe (A) enthalten, ausgewaschen. Die aus den stehengebliebenen Stellen gebildete Struktur kann schließlich unter Anwendung hoher Temperaturen in die Endfunktionsstruktur der Stufe (C) überführt werden.

Für die Herstellung von Strukturen die, z. B. bei der Herstellung oder dem Gebrauch von Schaltkreisen der Mikroelektronik, hohen thermischen und mechanischen Belastungen ausgesetzt sind, werden als Stoffe der Funktionsstufe (C) bevorzugt die oben erwähnten heterocyclischen bzw. aromatisch-heterocyclischen Polymeren verwendet.

15

Die löslichen Vorstufen (A) für solche Polymeren (C) sind im allgemeinen von polyamidischer Grundstruktur und zwar so, daß in Nachbarschaft zur Amidgruppe eine andere Gruppe steht, in der Regel eine Carboxyl-, Ester- oder Ethergruppe, die bei der Überführung in die Stufe (C) unter Anwendung höherer Temperaturen mit der Amidgruppe eine Kondensationsreaktion eingeht.

20

Es sind zwei Wege bekannt, polyamidische Grundstrukturen der Stufe (A) strahlenvernetzbar zu machen.

1. Die direkte Vernetzung an der Polymergrundkette, wobei vom Benzophenon oder dem Benzophenon strukturähnlichen Carbonylverbindungen ausgegangen wird, die an der Carbonylgruppe, in Gegenwart geeigneter Photoinitiatoren, mit UV-Licht vernetzen. Solche Systeme sind z. B. in EP-A-01 34 752, EP-A-01 81 837, EP-A-01 52 017 und US-A 45 68 601 beschrieben.

25

2. Die Vernetzung über Seitenketten mit olefinisch ungesättigten Gruppen und die Herstellung hierfür geeigneter Vorstufen, wie sie z. B. in DE-A 24 37 397, DE-A 24 37 348, DE-A 24 37 413, DE-A 24 37 369, DE-A 29 19 840, DE-A 29 19 841, DE-A 29 33 826, DE-A 23 08 830 beschrieben wird.

30

Vorstufen der genannten Art, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind, sind beispielsweise aus der DE-PS 23 08 830 bekannt. Die bekannten polymeren Vorstufen sind Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte polyfunktioneller carbocyclischer oder heterocyclischer, strahlungsempfindliche Reste tragender Verbindungen mit Diaminen, Diisocyanaten, Bis-säurechloriden oder Dicarbonsäuren. Die strahlungsempfindliche Reste tragenden Verbindungen enthalten zwei für Additions- oder Kondensationsreaktionen geeignete Carboxyl-, Carbonsäurechlorid-, Amino-, Isocyanat- oder Hydroxylgruppen und teilweise in ortho- oder para-Stellung dazu esterartig an Carboxylgruppen gebundene ethylenisch ungesättigten Gruppen. Die mit diesen Verbindungen umzusetzenden Diamine, Diisocyanate, Bis-säurechloride und Dicarbonsäuren weisen mindestens ein cyclisches Strukturelement auf.

35

Strahlungsreaktive Polyimid-Vorstufen werden dabei insbesondere in der Weise hergestellt, daß ungesättigte Alkohole, wie Allylalkohol, an Tetracarbonsäuredianhydride, wie Pyromellithsäuredianhydrid, addiert, die freien Carbonsäuregruppen der dabei gebildeten Diester in Säurechloridgruppen übergeführt und die entstandenen Diester-bis-säurechloride einer Polykondensationsreaktion mit einem — meist aromatischen — Diamin, wie Diaminodiphenyläther, unterworfen werden. Bei der Verwendung von Diaminverbindungen, die ortho-ständige Amidgruppen aufweisen, entstehen in entsprechender Weise Polyisoindolchinazolidione.

40

Polyoxazindion-Vorstufen entstehen durch Polyaddition von Diisocyanaten, wie Diphenylmethandiisocyanat, an phenolische Hydroxylgruppen olefinisch ungesättigter Diester, wie Methylen-disalicylsäureester, und — in entsprechender Weise — Polychinazolidione durch Polyaddition von Diisocyanaten an Aminogruppen olefinisch ungesättigter Diester.

45

Die bekannten Herstellungsverfahren erfordern im allgemeinen mehrere Reaktionsschritte und auch tiefe Temperaturen. Darüber hinaus ist bei der Verwendung von Säurechloriden eine intensive Reinigung der Reaktionsprodukte erforderlich, d. h. die Synthese von ungesättigten Diestern der genannten Art ist schwierig durchzuführen.

50

In DE-A 29 33 826 wird ein Weg aufgezeigt, durch Addition von ungesättigten Epoxiden an carboxylgruppentragende Vorstufen, einen Teil dieser Schwierigkeiten zu umgehen. Nachteilig ist dabei, daß Carboxylgruppen nur bei höherer Temperatur und mit Katalysatoren in befriedigender Geschwindigkeit mit Epoxidgruppen reagieren. Dies führt dazu, daß häufig unlösliche, z. B. durch Teilimidisierung, oder anvernetzte Produkte entstehen.

55

Nachteile dieses Prinzips sind also die Schwierigkeiten beim Aufbau der Stufen (A), die sich aus dem ungesättigten Charakter der Ausgangs- und der Endstoffe ergeben.

60

Es dürfen z. B. nur relativ niedrige Temperaturen angewandt werden, was lange Reaktionszeiten und schlechte Umsätze ergibt. Weiter müssen trotzdem z. T. Polymerisationsinhibitoren bei der Herstellung zugegeben und später in aufwendigen Reinigungsschritten wieder entfernt werden, um bei der Verwendung eine hohe Lichtempfindlichkeit zu erreichen.

65

Ein anderer Nachteil ergibt sich bei der Aufbewahrung und Verarbeitung der ungesättigten Stufen (A), die wegen der Gefahren der Oxidation und Polymerisation, unter Inertgas und Kühlung erfolgen müssen.

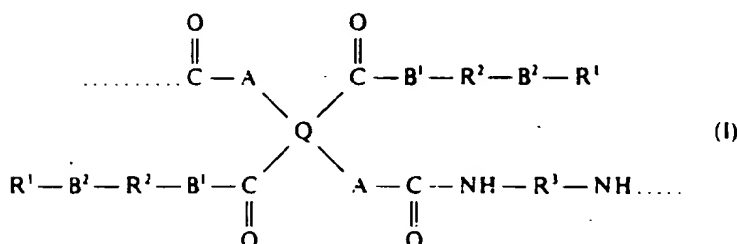
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, oligomere und/oder polymere Vorstufen von Polyimiden, Polyisoindolochinazolidionen, Polyoxazindionen, Polychinazolidionen und Polychinazolonen und verwandten Polyheterocyclen bereitzustellen, die in organischen Lösemitteln löslich, strahlungsreaktiv, in einfacher Weise herstellbar und ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen, wie Inertgas und Kühlung, aufbewahrbar und verarbeitbar sind.

Diese Aufgabe läßt sich überraschenderweise erfindungsgemäß durch Einführung doppelbindungsfreier, zur leichten Abgabe von Wasserstoff befähigter Reste, im Folgenden als R^1 bezeichnet und näher spezifiziert, in die Vorstufen (A), unter Mitverwendung bestimmter Carbonylverbindungen lösen.

Die Reste R^1 in den Vorstufen (A) stehen dabei in geeigneter Stellung zu einer Amidgruppe, so daß sie bei hoher Temperatur mit dieser eine Kondensationsreaktion eingehen und dabei die hochwärmebeständigen Stoffe der Stufe (C) ergeben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind zur Herstellung von Polyimiden, Polyisoindolochinazolidionen, Polyoxazindionen, Polychinazolidionen oder Polychinazolonen geeignete strahlungsempfindliche Gemische, die bei Bestrahlung mit aktinischem Licht eine Löslichkeitsdifferenzierung erfahren, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die strahlungsempfindlichen Gemische bestehen aus

(a) einer oder mehreren Vorstufen, die Strukturelemente der allgemeinen Formel (I) aufweisen,



worin

A = -O-, -NH- oder eine Einfachbindung,

Q = ein aromatischer oder heterocyclischer tetravalenter Rest oder ein zwei über eine Brückengruppe miteinander verbundene bivalente aromatische Reste enthaltender Rest, in dem jeweils zwei der Valenzen in Nachbarstellung zueinander angeordnet sind,

B^1 = -O- oder -NR⁴-,

B^2 = -NH-CO-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CO- oder eine Einfachbindung,

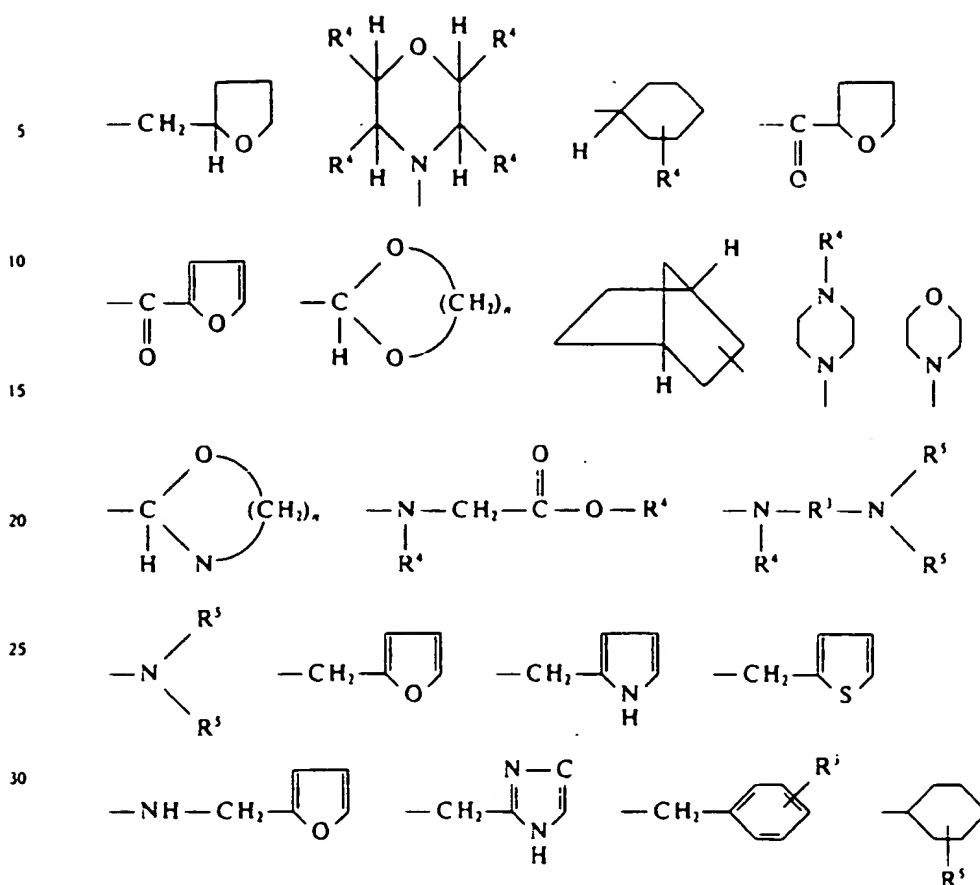
R^1 = ein leicht wasserstoffabgebender Rest,

R^2 = ein bivalenter aliphatischer oder aromatischer Rest oder eine Einfachbindung,

R^3 = ein bivalenter aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer oder heterocyclischer Rest, der gegebenenfalls halogensubstituiert ist,

R^4 = H, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, das halogensubstituiert sein kann,

mit der Maßgabe, daß der leicht wasserstoffabgebende Rest R^1 ein Rest aus der Gruppe Isoalkyle, Aminoalkyle, Cycloalkyle, Cycloalkyle mit einem oder mehreren Heteroatomen, oder Gruppierungen folgender allgemeiner Formeln ausgewählt ist



worin

$n = 2$ oder 3 und

$R^5 =$ Alkyl, Aryl, halogensubstituiertes Alkyl oder halogen- oder anderweitig substituiertes Aryl;

(b) einer oder mehreren aromatische Reste enthaltenden Carbonylverbindungen, die im durch UV-Strahlung angeregten Zustand zur Wasserstoffabstraktion befähigt sind, sowie gegebenenfalls

(c) einen oder mehreren Stoffen aus der Gruppe Photoinitiator, Photosensibilisator, (Leuko)farbstoff und aliphatisches Keton.

Als aromatische Reste enthaltende Carbonylverbindungen (b) kommen insbesondere solche aus der Gruppe Benzophenon, Xanthon, Thioxanthon, Fluorenon, Benzil, Acenaphthenchinon, Tetralon, Benzylidenacetone, Dibenzylidenacetophenon, Benzoin, Benzoinether, Benzanilid, Acetophenon, Propiophenon, Naphthochinon, Anthrachinon, Anthron und die aus diesen Grundkörpern durch Halogenierung oder Alkylierung abgeleiteten Carbonylverbindungen in Frage.

Ebenso können als Carbonylverbindung (b) Benzophenon und Benzophenonderivate, allein oder im Gemisch mit 2-, 3- und 4-Hydroxybenzophenon, Benzophenon-2-carbonsäure, Benzophenon-3-carbonsäure, Benzophenon-4-carbonsäure, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäure und deren Anhydrid, 3,3',4,4'-Tetra-(tert.-butylperoxycarbonyl)-benzophenon, 2-, 3- und 4-Phenylbenzophenon, 2-, 3- und 4-Alkylbenzophenone mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest oder halogenierten (Monoalkyl)benzophenonen, wie 4-(Trifluormethyl)-benzophenon sowie Heterocerdianthron und dessen Endoperoxid, oder Ketone wie 2-Acetonaphthon, 4-Aminobenzophenon, Michlers Keton und die Salze dieser Amine sowie gegebenenfalls auch zusätzlich aliphatische Ketone wie Aceton, Methylisobutylketon, Isoamylketon und Copolymerisate von Kohlenmonoxid mit Ethylen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemische enthalten die Carbonylverbindung (b) im allgemeinen in einer Menge von 0,001 bis 200, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die strahlungsempfindliche Vorstufe (a).

In den erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemischen können die Carbonylverbindungen (b) in fester, gelöster, dispergierter oder geschmolzener, monomerer und/oder polymerer Form eingesetzt werden; ferner können zur Verbesserung der Lichtempfindlichkeit bzw. zur Anpassung der Absorption an eine UV-Strahlenquelle zusätzlich nichtcarbonylische Photoinitiatoren, Photosensibilisatoren und/oder bestimmte (Leuko)Farbstoffe zugegeben werden.

Die Vorstufen (a) können in monomer, oligomerer oder polymerer Form oder in Mischungen verschiedener Polymerisationsstufen eingesetzt werden.

Zum Aufbau der Vorstufen (a) können carboxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Tetracarbonsäureanhydriden und Diaminoverbindungen an den Carboxylgruppen mit Resten R¹ über eine Ester-, Ether-, Amid- oder Urethangruppe verknüpft sein oder carboxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Dihydroxydicarbonsäuren und Diisocyanaten können an den Carboxylgruppen mit Resten R¹ über eine Ester-, Ether-, Amid- oder Urethangruppe verknüpft sein, oder carboxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Diaminodicarbonsäuren und Diisocyanaten können an den Carboxylgruppen mit Resten R¹ über eine Ester-, Ether-, Amid- oder Urethangruppe verknüpft sein.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemischen, wobei zur Einführung der Reste R¹ in die Vorstufen (a) carboxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Diaminodicarbonsäuren und Diisocyanaten und/oder carboxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Dihydroxydicarbonsäuren und Diisocyanaten und/oder carboxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Tetracarbonsäureanhydriden und Diaminoverbindungen, mit Monoaddukten von Diisocyanaten mit Verbindungen der Struktur R¹-OH, R¹-NH₂, R¹-(B²)-NH₂ und/oder R¹-COOH umgesetzt werden.

Bevorzugt ist, in die carboxylgruppenhaltigen Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Diaminodicarbonsäuren und Diisocyanaten und/oder carboxylgruppenhaltigen Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Dihydroxydicarbonsäuren und Diisocyanaten und/oder carboxylgruppenhaltigen Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Tetracarbonsäureanhydriden und Diaminoverbindungen, die Reste R¹ in einer solchen Menge einzuführen, daß das Verhältnis der Reste R¹ zu den Carboxylgruppen der carboxylgruppenhaltigen Polyadditionsprodukte 1 : 1 bis 0,05 : 1 beträgt.

Dabei werden vorzugsweise als Tetracarbonsäureanhydrid Pyromellitsäureanhydrid und/oder Benzophenontetracarbonsäureanhydrid, als Dihydroxydicarbonsäure 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure und als Diaminodicarbonsäure 4,4'-Diaminodiphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemische können zusätzlich zu den darin enthaltenen, über Reste R¹ vernetzbaren Gruppierungen weitere strahlungsempfindliche Reste enthalten, insbesondere Reste mit ethylenischen Doppelbindungen und/oder andere Reste, die mit Bisaziden vernetzen.

Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemische können auch mit anderen strahlungsempfindlichen Stoffen und/oder nicht strahlungsempfindlichen Stoffen gemischt verwendet werden.

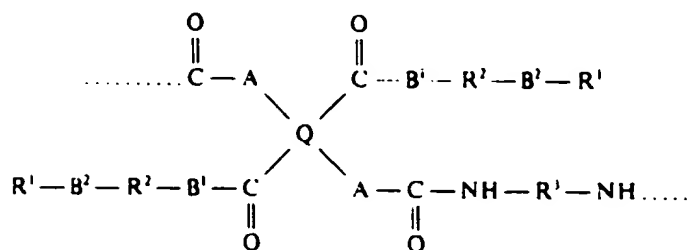
Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemische für Lacke, Einbettungsmaterialien und Überzugsmittel sowie zur Erzeugung schützender und isolierender Schichten für die Anwendung beim Aufbau gedruckter Schaltungen und integrierter Schaltkreise, wobei sie einer Strahlenvernetzung und/oder thermischen Nachbehandlung unterzogen werden, oder wobei sie unter einer Maske belichtet und dadurch partiell strahlenvernetzt, danach mit geeigneten Lösemitteln strukturiert und dann gegebenenfalls einer thermischen Nachbehandlung unterzogen werden.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Vorstufen (A) sind in organischen, insbesondere polaren Lösungsmitteln, wie z. B. Formamid, Acetamid, N-Methylformamid, N,N-Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, N,N-Dimethylacetamid, Butyrolacton, Caprolactam, Hexamethylphosphorsäuretrisamid oder deren Gemische löslich, einfach herstellbar und ohne Anwendung besonderer Vorsichtsmaßnahmen aufzubewahren und zu verarbeiten, ohne an Strahlungsreaktivität zu verlieren.

Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemische, d. h. die Mischung aus (a), den Vorstufen (A) und den Carbonylverbindungen (b), die im durch UV-Strahlung angeregten Zustand zur Wasserstoffabstraktion befähigt sind, zeichnen sich besonders durch Ausbildung scharfer Konturen bei der Photostrukturierung und gute Dauerwärmestandfestigkeit der Endfunktionsstruktur aus.

Zu den Aufbaukomponenten der erfindungsgemäßen Vorstufen (A) und der strahlungsreaktiven Gemische ist im einzelnen folgendes auszuführen.

Die erfindungsgemäßen Vorstufen (a) enthalten oder bestehen vorzugsweise aus Gruppierungen der allgemeinen Formel (I)



worin

A = -O-, -NH- oder eine Einfachbindung,

Q = ein gegebenenfalls halogenerter - zumindest partiell aromatischer und/oder heterocyclischer tetravalenter, d. h. tetrafunktionseller Rest, bei dem jeweils zwei Valenzen in Nachbarstellung zueinander angeordnet sind oder ein zwei über eine Brückengruppe Y (vgl. unten) miteinander verbundene bivalente aromatische Reste enthaltender Rest, d. h. ein insgesamt tetravalenter Rest, bei dem jeweils zwei Valenzen in Nachbarstellung zueinander angeordnet sind; weist der Rest Q mehrere aromatische und/oder heterocyclische Strukturelemente

auf, so befinden sich die Valenzpaare jeweils an endständigen, derartigen Strukturelementen;

$B^1 = -O-, -NR^4-,$ vorzugsweise $-NH-$ oder ein bivalenter Rest, wie z. B. $-S-, -SO_2-,$

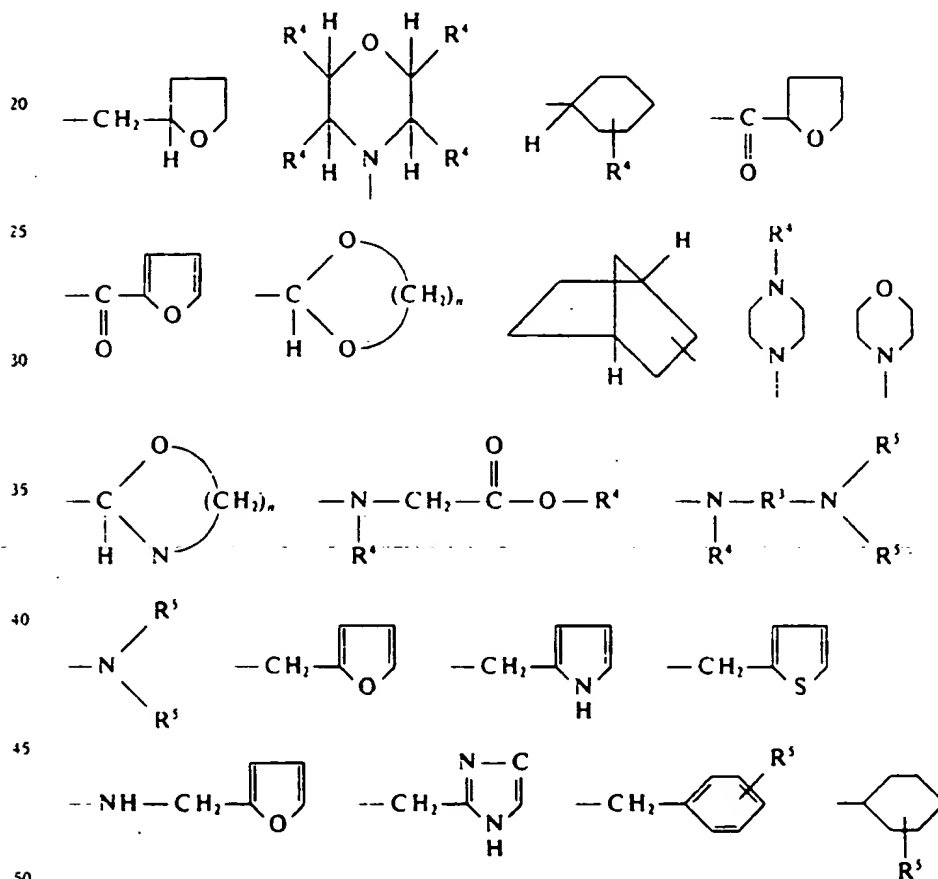
$B^2 = -NH-CO-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CO-$ oder eine Einfachbindung,

$R^2 =$ ein bivalenter aliphatischer oder aromatischer Rest, beispielsweise Hexamethylen, Ethylen, Phenylen, Toluylen oder eine Einfachbindung.

$R^3 =$ ein bivalenter aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer oder heterocyclischer Rest, beispielsweise Diphenylen, Phenylen, Methylcyclohexylen, Methylphenylen, Oxydiphenylen, Tetraisopropoxydiphenylen, wobei diese Reste auch halogensubstituiert sein können,

$R^1 =$ ein leicht wasserstoffabgebender Rest aus der Gruppe: Isoalkyle, mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Isopropyl, Isobutyl, Ethylhexyl, Aminoalkyle mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Diisopropylaminoethyl, Isopropylaminoalkyl, N-Isobutyl- oder N-Isopropyl-aminoalkyl, Cycloisoalkyle mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methylcyclohexyl, ein oder mehrere Heteroatome enthaltende Cycloisoalkyle, oder mit Isoalkyl, Aminoalkyl oder Cycloisoalkyl substituierte aromatische Reste, wie z. B. Furfuryl-, Tetrahydrofurfuryl-, Benzyl-, Cumyl-, p-Menthyl-, Terpin-, Thymolreste, oder Gruppierungen folgender Formeln

15



50

worin $n = 2$ oder 3 ,

$R^4 = H$, geradkettiges Alkyl mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, verzweigtes Alkyl mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen, durch Halogen, wie z. B. Cl, F, Br substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, wie z. B. $-C(CF_3)_2$ oder Isopropyl,

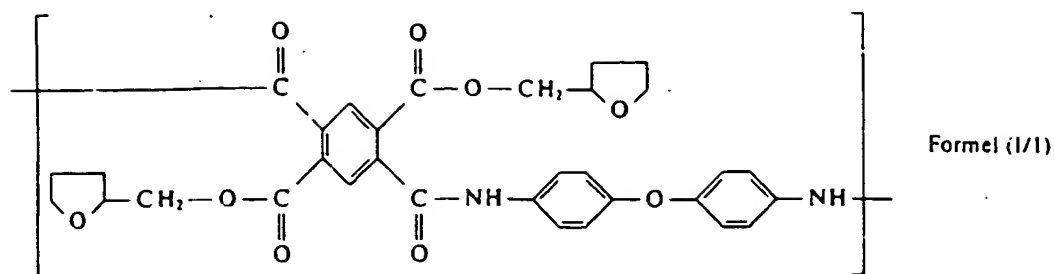
55

$R^5 =$ Alkyl mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Isopropyl, Isobutyl oder Isoamyl, Aryl, wie z. B. Isoamylphenyl, durch Halogen, wie z. B. Cl, F oder Br substituiertes Alkyl mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, durch Halogen, wie z. B. Cl oder F, Br, substituiertes Aryl.

Beispiele für Vorstufen (a) der allgemeinen Formel (I) sind:

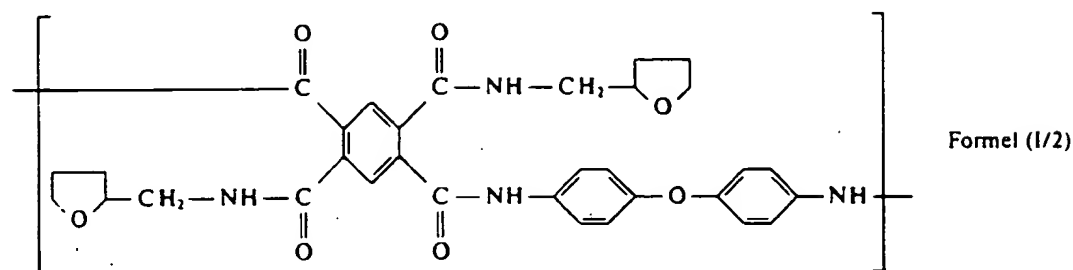
60

65



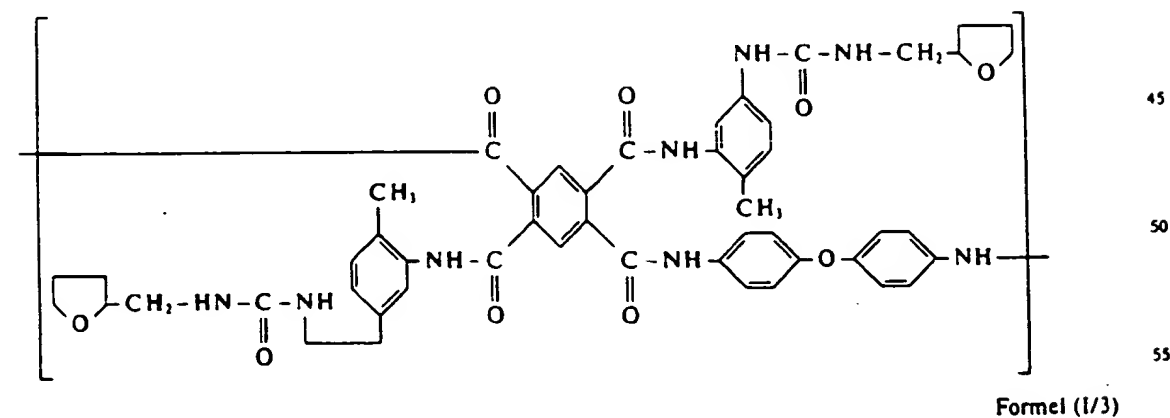
Formel (I/1)

Q: Pyromellitsäurerest,
 R¹: Diaminodiphenyloxidrest,
 B¹: -O-,
 R²: Einfachbindung
 B²: Einfachbindung
 R¹: Tetrahydrofurfurylrest,
 A: Einfachbindung,



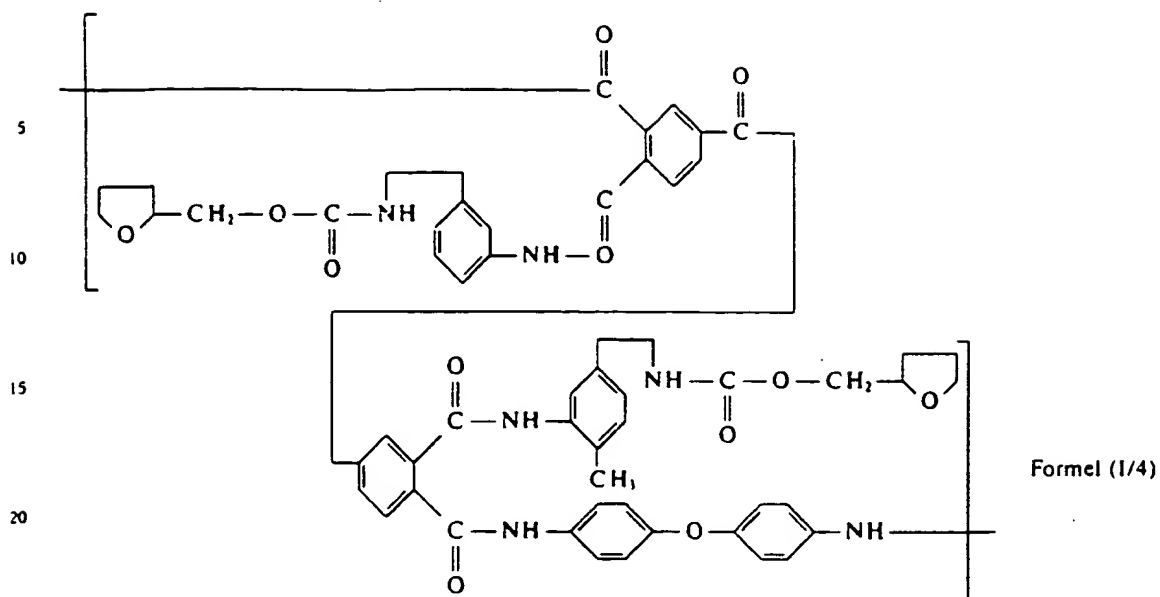
Formel (I/2)

Q: Pyromellitsäurerest,
 R¹: Diaminodiphenyloxidrest,
 B¹: -O-,
 R²: Einfachbindung
 B²: Einfachbindung
 R¹: Tetrahydrofurfurylrest,
 A: Einfachbindung,

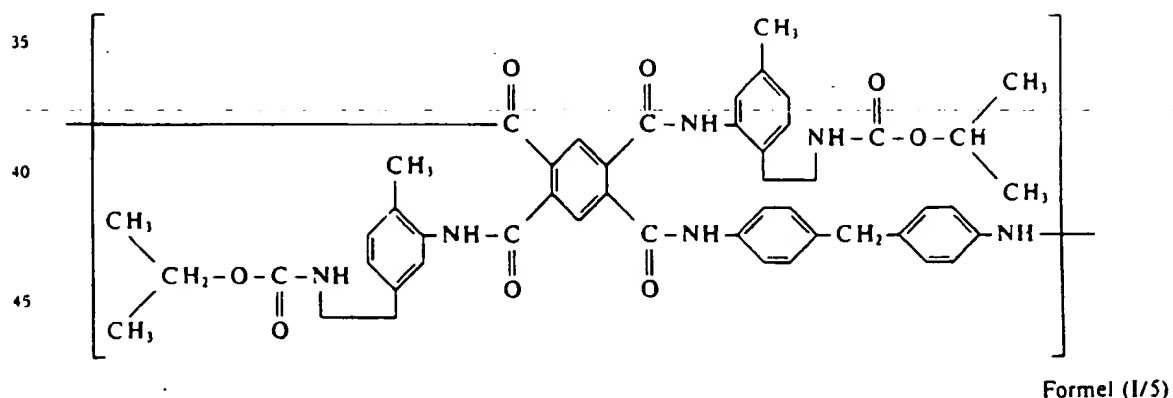


Formel (I/3)

Q: Pyromellitsäurerest,
 R¹: Diaminodiphenyloxidrest,
 B¹: -NH-,
 R²: Toluylen-,
 B²: -NH-CO-NH-,
 R¹: Tetrahydrofurfurylrest,
 A: Einfachbindung,

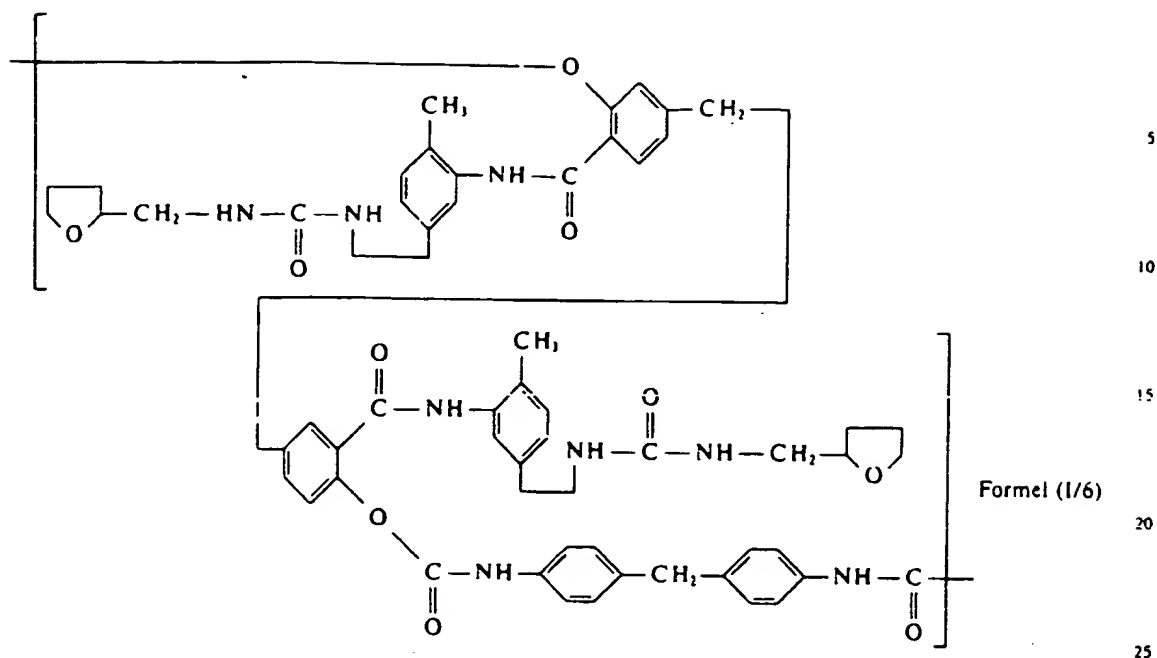


25 Q: Benzophenontetracarbonsäurerest,
 R³: Diaminodiphenyloxidrest,
 B¹: -NH-,
 R²: Toluylen-,
 B²: -NH-CO-O-,
 R¹: Tetrahydrofurylrest,
 A: Einfachbindung.



50 Q: Pyromellitsäurerest,
 R³: Diaminodiphenylmethanrest,
 B¹: -NH-,
 R²: Toluylen-,
 B²: -NH-CO-O-,
 R¹: Isopropylrest,
 A: Einfachbindung.

60 Vorstufen (a) der Formeln (I/1) bis (I/5) führen bei Behandlung mit höheren Temperaturen, im allgemeinen
 ≥ 150°C zu Polyimiden als Stoffe der Stufe (C).



Q: 3,3'-Dicarboxyl-4,4'-dihydroxydiphenylmethanrest,

R³: basiert auf 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethanrest,

B¹: -NH-,

R²: Toluylen-,

B²: -NH-CO-NH-,

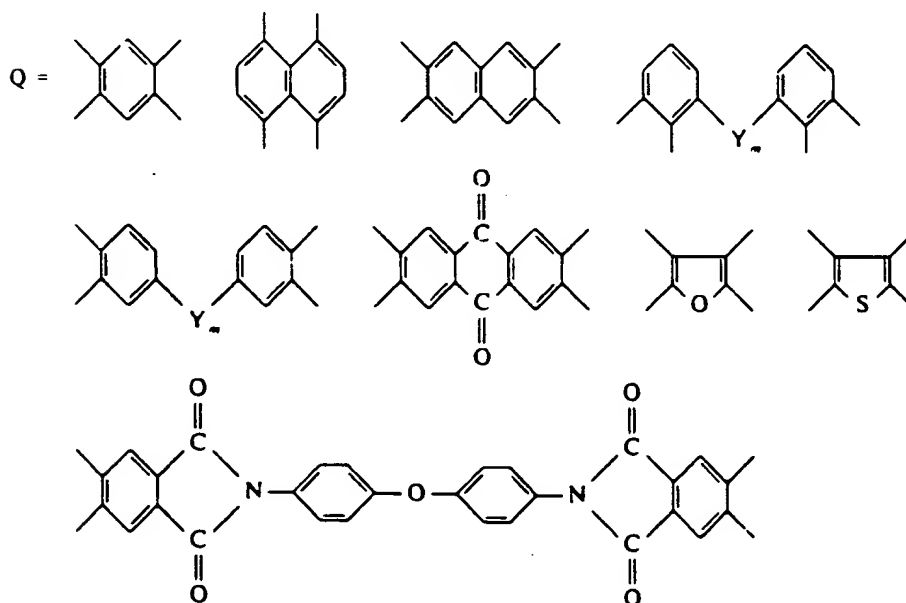
R¹: Tetrahydrofurfurylrest,

A: -O-

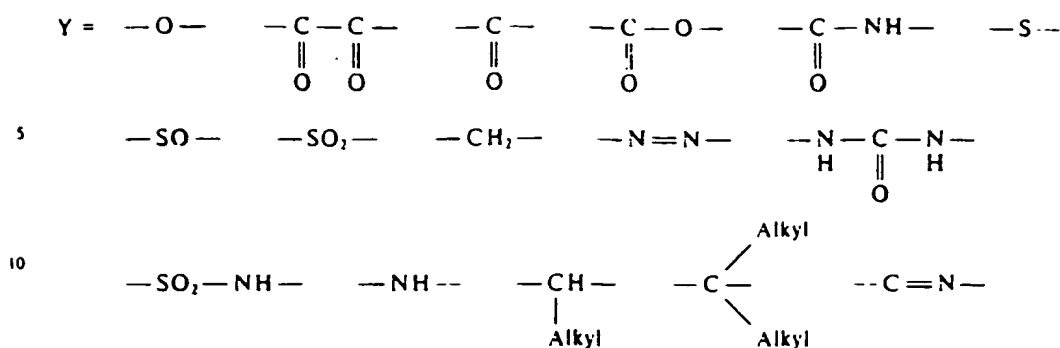
Vorstufen (a) der Formel (I/6) führen bei Behandlung mit höheren Temperaturen, in der Regel $\geq 150^\circ\text{C}$, zu Polybenzoxazindione als Stoffe der Stufe (C).

Die Vorstufen (a) der Formel (I/1) bis (I/6) können beispielsweise Polymerisationsgrade zwischen 2 und 200 aufweisen.

Für den tetravalenten Rest Q in der allgemeinen Formel (I) kommen beispielsweise folgende in Frage, ohne die beanspruchten Strukturen auf solche mit diesen Strukturgliedern zu beschränken.



worin:



15 $m = 0$ bis 1;

Alkyl = Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoffatomen sein können.

Die Methoden zum Aufbau der erfindungsgemäßen oligomeren und/oder polymeren Vorstufen (a) sind im Prinzip Stand der Technik.

20 Grundsätzlich lassen sich zwei Wege benutzen:

1. Einführung der lichtempfindlichen Gruppe in die Monomerbausteine und danach Aufbau der höhermolekularen Vorstufen.

25 Ein typisches Beispiel für diesen Weg wird in der DE-A 24 37 397 angegeben, nämlich die Addition von Allylalkohol an Pyromellitsäureanhydrid, Umsetzung des entstandenen Halbesters mit Thionylchlorid zum Säurechlorid und aus diesem Aufbau der Polymeren mit Diaminen.

30 Weitere Schriften zum Stand der Technik, in denen Aufbauwege von ungesättigten monomeren Bausteinen ausgehend beschrieben werden, sind z. B. DE-A 24 37 369, DE-A 24 37 413, DE-A 29 19 840, DE-A 29 19 841, DE-A 34 11 660, DE-A 34 11 697, DE-A 34 11 706, DE-A 34 11 714, US-A 5 51 522 und US-A 45 58 117.

35 2. Ein anderer Weg zur Einführung lichtempfindlicher ungesättigter Gruppen besteht darin, zunächst polymere bzw. oligomere Produkte ohne lichtempfindliche Gruppen aufzubauen und in diese dann lichtempfindliche Gruppen einzuführen.

Ein typisches Beispiel für diesen Weg wird z. B. in der DE-A 29 33 826 beschrieben: Es werden Pyromellithsäureanhydrid und Diaminodiphenyloxid, in Dimethylacetamid als Lösemittel, zu einem Polyamid addiert das Carboxylgruppen enthält. An diesen Carboxylgruppen werden dann mit Glycidylmethacrylat Doppelbindungen eingeführt, wodurch Vorprodukte gebildet werden, die in Gegenwart von Photoinitiatoren unter UV-Licht vernetzbar sind.

40 Weitere Schriften zum Stand der Technik, in welchen die nachträgliche Einführung von lichtempfindlichen Gruppen in polymere Vorprodukte beschrieben werden, sind z. B. DE-A 29 33 827 und DE-A 30 21 748.

Erfindungsgemäß werden an sich bekannte polymere und/oder oligomere Vorstufen (a) für Polyimide, Polyisindolochinazolidionen, Polyoxazindionen, Polychinazolidione und verwandte Polyheterocyclen einer Strahlenvernetzung dadurch zugänglich gemacht, daß in diese, auf an sich bekannte Weise, als lichtempfindliche Gruppe wirkende Reste R^1 eingeführt werden.

45 Die erfindungsgemäßen Vorstufen (a), die lichtempfindliche Reste R^1 tragen, werden in Kombination mit Carbonylverbindungen, die im durch UV-Licht angeregtem Zustand zur Wasserstoffabstraktion befähigt sind, angewandt.

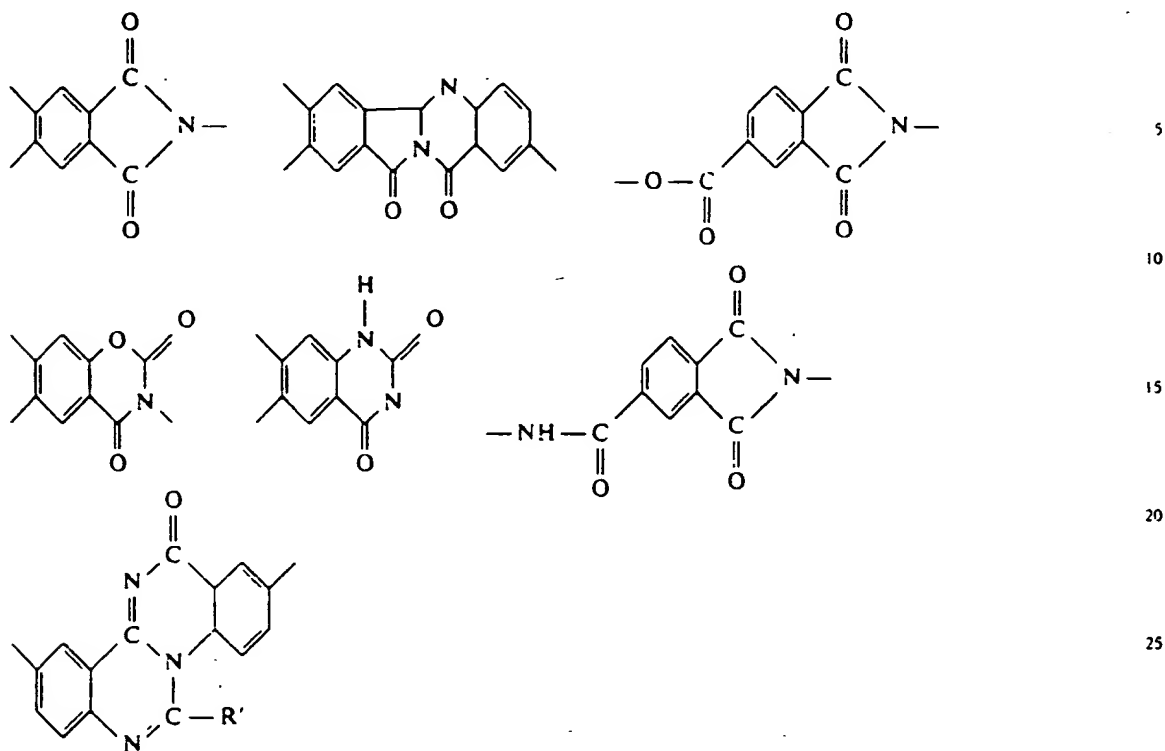
50 Lichtempfindliche Reste R^1 im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche, die ein leicht zu abstrahierendes Wasserstoffatom besitzen und aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch, aliphatisch/aromatische sein können und Heteroatome besitzen können, wie sie oben bereits genannt sind.

Der Aufbau der polymeren und/oder oligomeren, carboxylgruppenhaltigen Reste R^1 tragenden Vorstufen (a) geht im allgemeinen von Polycarbonsäuren und/oder Polycarbonsäureanhydriden, Polyhydroxypolycarbonsäuren, Polyaminopolycarbonsäuren, bevorzugt von Tetracarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäuredianhydriden aus, die in der Formel (I) den Rest Q bilden.

55 Abgeleitet von diesem Rest Q weisen die Endprodukte (C) bevorzugt folgende Struktureinheiten auf:

60

65



(R' = Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder H)

Beispiele für Polycarbonsäuren, von denen der Rest Q aus der Formel (I) abgeleitet werden kann, sind z. B. die folgenden Säuren bzw. deren Anhydride: 2,3,9,10-Perylentetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure, 2,6-Dichlornaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure, 2,7-Dichlornaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure, Phenanthren-1,8,9,10-tetracarbonsäure, Pyromellithsäure, Trimellithsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 4,4'-Isopropylidendiphthalsäure, 3,3'-Propylidendiphthalsäure, 4,4'-Oxydiphthalsäure, 4,4'-Sulfonyldiphthalsäure, 3,3'-Oxydiphthalsäure, Dicarboxydihydroxydiphenylmethanisomere, Diaminodicarboxydiphenylmethanisomere, Dicarboxydihydroxyphenyloxidisomere, Diaminodicarboxydiphenyloxidisomere, Dicarboxydihydroxydiphenylsulfonisomere, Diaminodicarboxydiphenylsulfoxidisomere, 4,4'-Methylenidiphthalsäure, 4,4'-Thioidiphthalsäure, 4,4'-Acetylidendiphthalsäure, 2,3,6,7-Naphthalintetracarbonsäure, 1,2,4,5-Naphthalintetracarbonsäure, 1,2,3,5-Naphthalintetracarbonsäure, Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäure, Thiophen-2,3,4,5-tetracarbonsäure, 1-(3',4'-Dicarboxyphenyl)-1,3,3-trimethylindan-5,6-dicarbonsäure, 1-(3',4'-Dicarboxyphenyl)-1,3,3-trimethylindan-6,7-dicarbonsäure, Pyrazin-2,3,5,6-tetracarbonsäure, Tetrahydrofuran-tetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure sowie Substitutionsprodukte dieser Polycarbonsäuren, insbesondere Halogen- und/oder Alkylsubstitutionsprodukte.

Zur Einführung der Reste R^3 in die Vorprodukte (a) kann von Diaminen oder Diisocyanaten ausgegangen werden.

Geeignete Diamine sind z. B. 4,4-Diaminodiphenylether, 4,4-Methylenbis-(o-chloranilin), 3,3'-Dichlorbenzidin, 3,3'-Sulfonyldianilin, 4,4'-Diaminobenzophenon, 1,5-Diaminonaphthalin, Bis-(4-aminophenyl)-dimethylsilan, Bis-(4-aminophenyl)-diethylsilan, Bis-(4-aminophenyl)-diphenylsilan, Bis-(4-aminophenoxy)-dimethylsilan, Bis-(4-aminophenyl)-ethylphosphinoxid, N-(Bis-(4-aminophenyl)-N-methylamin, N-(Bis-(4-aminophenyl))-N-phenylamin, 4,4'-Methylbis-(3-methylanilin), 4,4'-Methylenbis-(2-ethylanilin), 4,4'-Methylenbis-(2-methoxyanilin), 5,5'-Methylenbis-(2-aminophenol), 4,4'-Methylenbis-(2-methylanilin), 5,5'-Oxybis-(2-aminophenol), 4,4'-Thiobis-(2-methylanilin), 4,4'-Thiobis-(2-methoxyanilin), 4,4'-Thiobis-(2-chloranilin), 4,4'-Sulfonylbis-(2-ethoxyanilin), 4,4'-Sulfonylbis-(2-chloranilin), 5,5'-Sulfonylbis-(2-aminophenol), 3,3'-Dimethyl-4,4'-Diaminobenzophenon, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diaminobenzophenon, 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminobenzophenon, 4,4'-Diaminobiphenyl, m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, 4,4'-Methyldianilin, 4,4'-Oxydianilin, 4,4'-Thiodianilin, 4,4'-Sulfonyldianilin, 4,4'-Isopropylidendianilin, 3,3'-Dimethylbenzidin, 3,3'-Dimethoxybenzidin, 3,3'-Dicarboxybenzidin, Diaminotoluol.

Der Begriff "Diamine" soll dabei auch Verbindungen umfassen, die das Strukturelement $-N-N-$ enthalten, d. h. Abkömmlinge des Hydrazins.

Geeignete Diisocyanate sind z. B. Toluylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Diisocyanatodiphenylmethan, Trimethyl-hexamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat und die über Uretdiengruppen aufgebauten Dimere dieser Isocyanate, weiter monomere, oligomere und/oder polymere Diisocyanate, die aus der Reaktion von mit Isocyanatgruppen bifunktionellen Verbindungen, z. B. Diaminen oder Diolen mit Diisocyanaten erhalten werden.

Diese Ausgangsstoffe sind bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Es werden bevorzugt solche Vorprodukte (a) aufgebaut, die nach der Überführung in den Endzustand (C) eine hohe Temperaturbeständigkeit aufweisen.

Der Aufbau der polymeren Vorstufen (a) erfolgt in geeigneten organischen Lösemitteln, das sind bevorzugt Formamid, Acetamid, N-Methylformamid, N,N-Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, N,N-Dimethylacetamid, Butyrolacton, Caprolactam, Hexamethylphosphorsäuretrisamid u. a.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Vorstufen (a) kann analog den oben für die Einführung von Doppelbindungen unter 1. beschriebenen Weg erfolgen oder bevorzugt nach dem unter 2. beschriebenen Weg. Dabei werden aromatische und/oder heterocyclische Tetracarbonsäureanhydride mit Diaminoverbindungen und/oder Diaminoverbindungen mit wenigstens einer orthoständigen Amidogruppe bzw. aromatische und/oder heterocyclische Dihydroxydicarbonsäuren und/oder Diaminodicarbonsäuren mit Diisocyanaten zu carbocylgruppenhaltigen Polyadditionsprodukten umgesetzt.

In diese carboxylgruppenhaltigen Polyadditionsprodukte werden die, in Kombination mit bestimmten Carbonylverbindungen lichtempfindlichen Reste R¹ in der Weise eingeführt, daß Reste R¹ mit Amin- oder Hydroxygruppen über Amid-, bzw. Estergruppen nach bekannten Methoden der organischen Chemie verknüpft werden.

Weiter ist es möglich, Reste R¹, die Epoxid- oder Isocyanatgruppen tragen, mit den carboxylgruppenhaltigen Polyadditionsprodukten zu den erfindungsgemäßen Vorprodukten (a) umzusetzen.

Als Carbonylverbindungen, die im durch UV-Strahlung angeregten Zustand zur Wasserstoffabstraktion befähigt sind, eignen sich bevorzugt aromatische Ketone, wie Benzophenon, Xanthon, Thioxanthon, Fluorenon, Benzil, Acenaphthenchinon, Tetralon, Benzylidenacetone, Dibenzyliden, Benzoin, Benzoinether, Naphthochinon, Anthrachinon, Anthron und die aus diesen Grundkörpern, z. B. durch Halogenierung oder Alkylierung, abgeleiteten Carbonylverbindungen sowie aromatisch/aliphatische Ketone wie Acetophenon und Propiophenon.

Besonders bevorzugt sind Benzophenon und Benzophenonderivate, allein oder im Gemisch, wie z. B. 2-, 3- und 4-Hydroxybenzophenon, Benzophenon-2-carbonsäure, Benzophenon-3-carbonsäure, Benzophenon-4-carbonsäure, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäure und deren Anhydrid, 3,3',4,4'-Tetra-(tert.-butylperoxycarbonyl)-benzophenon, 2-, 3- und 4-Phenylbenzophenon, 2-, 3- und 4-Alkylbenzophenone mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest, halogenierte (Monoalkyl)benzophenone, wie 4-(Trifluormethyl)benzophenon. Geeignet sind auch Heterocerdianthron und dessen Endoperoxid. Weiter geeignet sind Ketone wie 2-Acetonaphthon, 4-Aminobenzophenon sowie 4,4'-Tetramethylaminobenzophenon und die Salze dieser Amine. Weiter lassen sich auch aliphatische Ketone wie Aceton, Methylisobutylketon, Isoamylketon und Copolymerisate von Kohlenmonoxid mit Ethylen verwenden.

Mit Vorteil lassen sich auch Gemische derartiger Carbonylverbindungen einsetzen.

Die Carbonylverbindung wird dabei im allgemeinen in Mengen von 0,001 bis 200, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Vorstufen (a), angewandt. Die Carbonylverbindungen können in fester, gelöster, dispergierter oder geschmolzener monomerer und/oder polymerer Form angewandt werden.

Die vorteilhaft einzusetzende Menge der Carbonylverbindung wird u. a. bestimmt von der gewünschten Auftragsdicke, dem Polymerisationsgrad der Vorstufe (a), dem chemischen Aufbau der Vorstufe (a) und dem Spektrum der verwendeten UV-Strahlenquelle.

Weiter ist es möglich, z. B. zur Verbesserung der Lichtempfindlichkeit und/oder zur Anpassung der Absorption an eine UV-Strahlenquelle, zusätzlich nichtcarbonylische Photoinitiatoren, Sensibilisatoren und/oder bestimmte Farbstoffe bzw. Leukofarbstoffe zuzugeben.

Die Auswahl geeigneter weiterer Sensibilisatoren, Photoinitiatoren und/oder Farbstoffe erfolgt in üblicher Weise nach dem Stand der Technik. Weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, insbesondere Verlaufsverbesserer und Haftvermittler können ebenfalls zugesetzt werden.

Wichtigster Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Produkte sind Photoresists, wobei nach Belichtung unter einer Maske, mit geeigneten Lösemitteln eine Strukturierung erfolgt und die strukturierten Schichten dann unter Anwendung höherer Temperaturen in die Endfunktionsschicht (C) überführt werden.

Aber auch andere Verwendungen als Isolier- und Schutzschichten in der Elektrotechnik, Elektronik und Mikroelektronik sind möglich, wobei die erfindungsgemäßen Stoffe in den Stufen (B) und (C) eingesetzt werden können.

Weiter können die erfindungsgemäßen Stoffe vorteilhaft für Überzüge auf Lichtleiterfasern verwendet werden.

Anhand der Ausführungsbeispiele soll die Erfindung näher erläutert werden.

Die in den folgenden Beispielen genannten Teile und Prozente sind, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsteile und Gewichtsprozente.

1. Herstellung eines Carboxylgruppenhaltigen Polyadditionsproduktes

109 Teile Pyromellitsäureanhydrid (0,5 Mol) und
486 Teile N-Methylpyrrolidon

werden bei 60°C unter Rühren in einem Reaktionskolben, der Druckausgleich über ein mit Trockenmittel gefülltes U-Rohr hat, unter reinstem Stickstoff gelöst.

Über einen Tropftrichter wird eine Lösung von

100 Teilen Diaminodiphenyloxid (0,5 Mol) in
350 Teilen N-Methylpyrrolidon

in einer Stunde zugegeben. Die Temperatur steigt dabei auf 66°C an. Es wird eine Stunde bei 75°C gerührt und dann abgekühlt. Es resultiert eine viskose Harzlösung.

Charakterisierung:

SZ: 53,2: 5
Viskosität: 5750 mPas bei D = 100 l/s
IR-Spektrum: typische Amidbandenkombination bei 1720, 1663, 1543, 1500 und 1240 cm^{-1} .

2. Herstellung eines Isocyanats mit Resten R¹

174 Teile 2,4-Tolylendiisocyanat (1 Mol = 2 Äquivalent)

werden unter Rühren mit einer Lösung von

72 Teilen Tetrahydrofurfurylalkohol (1 Mol = 1 Äquivalent)

0,1 Teilen Dibutylzinndilaurat

0,1 Teilen Benzoylchlorid in

127 Teilen n-Butylacetat

in zwei Stunden tropfenweise versetzt, die Temperatur steigt dabei von 23°C auf 39°C. Es wird noch zwei Stunden bei 35°C nachgerührt. Es resultiert eine niederviskose Flüssigkeit mit einem NCO-Gehalt von 10,8%.

Beispiel 1

200 Teile des carboxylgruppenhaltigen Polyadditionsproduktes (vgl. unter 1.) und
0,3 Teile Dimethylaminopyridin

werden unter Rühren in einem Glaskolben mit aufgesetztem Blasenähler rasch mit

76 Teilen des Isocyanats mit Resten R¹ (vgl. unter 2.)

versetzt. Es setzt eine Gasentwicklung ein, die nach etwa zwei Stunden nachläßt. Es wird zwei Stunden bei 60°C weitergerührt, wobei die Gasentwicklung zunächst wieder stärker wird und dann aufhört. Diese Harzlösung wird mit und ohne Zusatz von 2% Benzophenon geprüft (vgl. Tabelle).

Beispiel 2

218 Teile Pyromellitsäureanhydrid (1 Mol)

werden in einem Rührkolben mit einem stöchiometrischen Überschuß, nämlich

900 Teilen Tetrahydrofurfurylalkohol und
1 Teil Triethylendiamin

fünf Stunden bei 65°C gerührt. Dann wird im Vakuum der Überschuß von Tetrahydrofurfurylalkohol weitgehend abdestilliert. Es resultiert nach Masse des Rückstandes (365 g) und Säurezahl (314) Pyromellithsäureditetrahydrofurfurylester. Dann werden unter Rühren und Wasserausschluß in einer Stunde
600 Teile Thionylchlorid zugegeben, wobei die Temperatur auf 38°C ansteigt. Nach zwei Stunden wird für vier Stunden auf 60°C erwärmt und dann im Vakuum überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wird mit

100 Teilen Dimethylacetamid

versetzt und unter Eiskühlung eine Lösung von

200 Teilen 4,4'-Diaminodiphenyloxid in
600 Teilen Dimethylacetamid

in zwei Stunden bei 22 bis 27°C zugegeben und zwei Stunden bei 40°C nachgerührt. Es resultiert eine niederviskose braune Harzlösung. Diese wird unter starkem Rühren in eine Mischung aus gleichen Teilen von Propanol/Aceton/Wasser einlaufen lassen. Dabei bildet sich eine bräunliche Dispersion, aus der sich nach 48 Stunden ein braunes Harz abscheidet. Die überstehende, immer noch trübe Dispersion wird verworfen und der Rückstand zweimal mit frischem Fällungsmittel aufgerührt, wobei nach mehrstündigem Stehen Dispersionen über sedimentiertem Harz erhalten werden.

Die Dispensionsschichten werden verworfen. Es resultieren

184 Teile braunes, zähflüssiges Harz, das in

184 Teilen N-Methylpyrrolidon

gelöst und zu Entfernung von Restfeuchtigkeit über Molekularsieb aufbewahrt wird.

Diese Harzlösung wird mit und ohne Zusatz von 2% Benzophenon geprüft (vgl. Tabelle).

5

Beispiel 3

200 Teile carboxylgruppenhaltiges Polyadditionsprodukt (vgl. unter 1.)

werden in einem Rührkolben innerhalb von 15 Minuten mit einer Lösung von

18,6 Teilen Tetrahydrofurfurylamin in

43,4 Teilen N-Methylpyrrolidon

versetzt. Dabei steigt die Temperatur auf 34°C. Es wird weiter innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von

39,6 Teilen Dicyclohexylcarbodiimid in

92,4 Teilen N-Methylpyrrolidon

zugegeben. Dabei steigt die Temperatur auf 38°C und es bildet sich ein Niederschlag.

Dann wird noch eine Stunde bis 60°C weitergerührt, abgekühlt und vom Niederschlag abfiltriert.

Es resultiert eine bräunliche Harzlösung mit einer Viskosität von 870 mPas bei D=100. Diese Harzlösung wird mit und ohne Zusatz von 2% Benzophenon geprüft (vgl. Tabelle).

Prüfung der Produkte gemäß den Beispielen und Vergleichsbeispiel:

Harzlösungen des carboxylgruppenhaltigen Polyadditionsproduktes (vgl. unter 1.) sowie nach den Beispielen 1, 2 und 3 werden teilweise mit 2% Benzophenon, bezogen auf den Harzgehalt, auf Glasplatten aufgerakelt und bei 50°C im Vakuum 3 Stunden getrocknet. Es werden klebfreie hellbräunliche Filme von 25 bis 30 µm Dicke erhalten. Diese werden zur Hälfte mit Aluminiumfolie abgedeckt und unter Quecksilberhochdrucklampen 15 Minuten belichtet und dann mit einer Mischung aus Ethanol/N-Methylpyrrolidon 1:1, auf Unterschiede der

Löslichkeit zwischen bestrahlten und abgedeckten Stellen geprüft.

Die Prüfbefunde zeigt die folgende Tabelle

Harz	Benzophenon	Löslichkeit unbelichtet	belichtet
carboxylgruppenhaltiges Polyadditionsprodukt (vgl. unter 1.)	—	löslich	löslich
Beispiel 1	+	löslich	löslich
	—	löslich	löslich
	+	löslich	unlöslich
Beispiel 2	—	löslich	löslich
	+	löslich	unlöslich
Beispiel 3	—	löslich	löslich
	+	löslich	unlöslich

löslich bedeutet: läßt sich mit einem lösemittelgetränkten Wattebausch mit leichtem Reiben entfernen.

unlöslich bedeutet: läßt sich mit einem lösemittelgetränkten Wattebausch nicht oder nur nach längerem starken Reiben als bröselig vernetztes Harz entfernen.

50

Patentansprüche

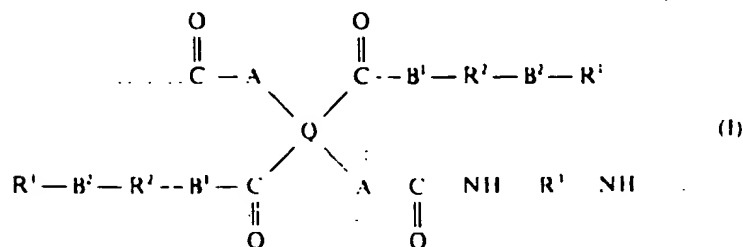
1. Strahlungsempfindliches, zur Herstellung von Polyimiden, Polyisindolochinazolidinonen, Polyoaxazindinonen, Polychinazolidinonen oder Polychinazolonen geeignetes Gemisch, das bei Bestrahlung mit aktinischem Licht eine Löslichkeitsdifferenzierung erfährt, dadurch gekennzeichnet, daß das strahlungsempfindliche Gemisch besteht aus

55

((a) einer oder mehreren Vorstufen die Strukturelemente der allgemeinen Formel (I) aufweisen

60

65



worin

A = -O-, -NH- oder eine Einfachbindung,

Q = ein aromatischer oder heterocyclischer tetravalenter Rest oder ein zwei über eine Brückengruppe miteinander verbundene bivalente aromatische Reste enthaltender Rest, in dem jeweils zwei der Valenzen in Nachbarstellung zueinander angeordnet sind,

B¹ = -O- oder -NR⁴-,

B² = -NH-CO-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CO- oder eine Einfachbindung,

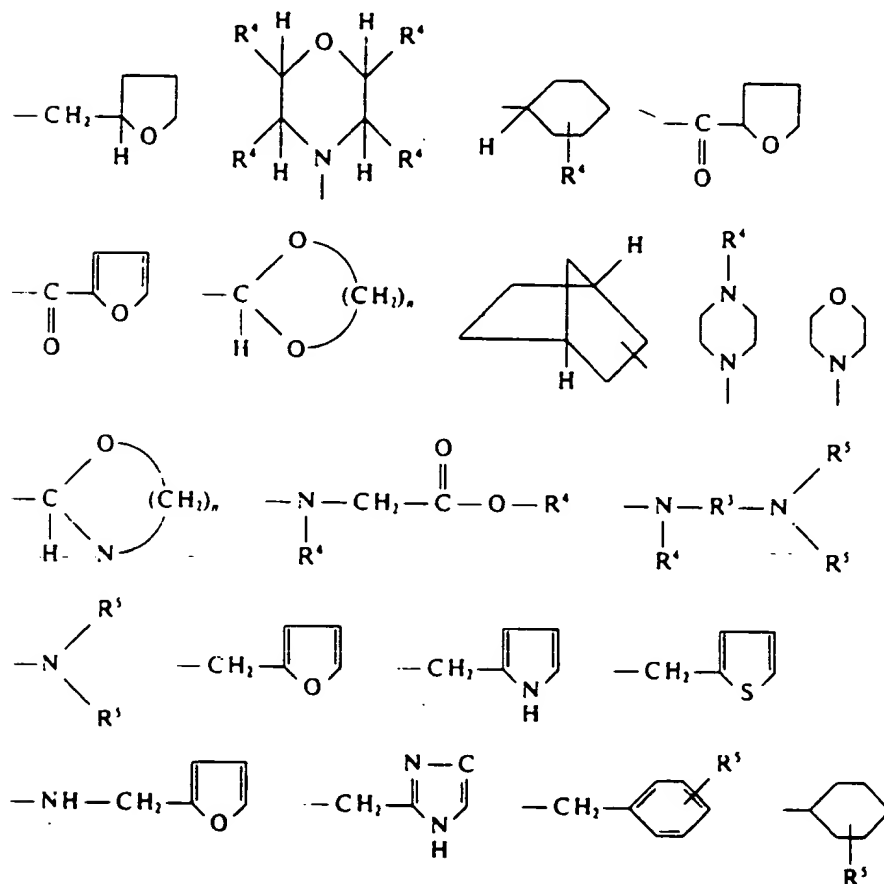
R¹ = ein leicht wasserstoffabgebender Rest,

R² = ein bivalenter aliphatischer oder aromatischer Rest oder eine Einfachbindung,

R³ = ein bivalenter aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer oder heterocyclischer Rest, der gegebenenfalls halogensubstituiert ist,

R⁴ = H, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, das halogensubstituiert sein kann,

mit der Maßgabe, daß der leicht wasserstoffabgebende Rest R¹ ein Rest aus der Gruppe Isoalkyle, Aminoisoalkyle, Cycloisoalkyle, Cycloisoalkyle mit einem oder mehreren Heteroatomen, oder Gruppierungen folgender allgemeiner Formeln ausgewählt ist



worin $n = 2$ oder 3 , und

R⁵ = Alkyl, Aryl, halogensubstituiertes Alkyl oder halogen- oder anderweitig substituiertes Aryl;

(b) einer oder mehreren aromatische Reste enthaltenden Carbonylverbindungen, die im durch UV-Strahlung angeregten Zustand zur Wasserstoffabstraktion befähigt sind, sowie gegebenenfalls

(c) einem oder mehreren Stoffen aus der Gruppe Photoinitiator, Photosensibilisator, (Leuko)farbstoff und aliphatisches Keton.

2. Strahlungsempfindliches Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Reste enthaltende Carbonylverbindung (b) mindestens ein aromatisches Keton aus der Gruppe Benzophenon, Xanthon, Thioxanthon, Fluoren, Benzil, Acenaphthenchinon, Tetralon, Benzylidenacetone, Dibenzylidenacetophenon, Benzoin, Benzoinether, Benzanilid, Acetophenon, Propiophenon, Naphthochinon, Anthrachinon, Anthron, 2-, 3- und 4-Hydroxybenzophenon, Benzophenon-2-carbonsäure, Benzophenon-3-carbonsäure, Benzophenon-4-carbonsäure, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäure und deren Anhydrid, 3,3',4,4'-Tetra-(tert.-butylperoxycarbonyl)-benzophenon, 2-, 3- und 4-Phenylbenzophenon, 2-, 3- und 4-Alkylbenzophenon mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest, halogeniertes (Monoalkyl)benzophenon und 4-(Trifluormethyl)-benzophenon eingesetzt wird.

3. Strahlungsempfindliches Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonylverbin-

dungen (b) Heterocerdianthron, dessen Endoperoxid, Ketone aus der Gruppe 2-Acetonaphthon, 4-Aminobenzophenon, Michlers Keton und/oder den Salzen dieser Amine eingesetzt werden.

4. Strahlungsempfindliches Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonylverbindung (b) in einer Menge von 0,001 bis 200 Gew.-%, bezogen auf die Vorstufe (a) eingesetzt wird.

5. Strahlungsempfindliches Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonylverbindungen (b) in fester, gelöster, dispergierter oder geschmolzener, monomerer und/oder polymerer Form eingesetzt werden.

6. Strahlungsempfindliches Gemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorstufen (a) in monomerer, oligomerer oder polymerer Form oder in Mischungen verschiedener Polymerisationsstufen eingesetzt werden.

7. Strahlungsempfindliches Gemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Vorstufen (a) solche eingesetzt werden, die durch Verknüpfung carboxylgruppenhaltiger Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Tetracarbonsäureanhydriden und Diaminverbindungen an den Carboxylgruppen mit Resten R^1 über eine Ester-, Ether-, Amid- oder Urethangruppe erhalten worden sind.

8. Strahlungsempfindliches Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Vorstufen (a) solche eingesetzt werden, die durch Verknüpfung carboxylgruppenhaltiger Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Dihydroxydicarbonsäuren und Diisocyanaten an den Carboxylgruppen mit Resten R^1 über eine Ester-, Ether-, Amid- oder Urethangruppe erhalten worden sind.

9. Strahlungsempfindliches Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Vorstufen (a) solche eingesetzt werden, die durch Verknüpfung carboxylgruppenhaltiger Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Diaminodicarbonsäuren und Diisocyanaten an den Carboxylgruppen mit Resten R^1 über eine Ester-, Ether-, Amid- oder Urethangruppe erhalten worden sind.

10. Verfahren zur Herstellung von strahlungsempfindlichen Gemischen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Einführung der Reste R^1 in die Vorstufen (a), carboxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Diaminodicarbonsäuren und Diisocyanaten und/oder carboxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Dihydroxydicarbonsäuren und Diisocyanaten und/oder carboxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Tetracarbonsäureanhydriden und Diaminverbindungen, mit Monoaddukten von Diisocyanaten mit Verbindungen der Struktur R^1-OH , R^1-NH_2 , $R^1-(B^2)-NH_2$ und/oder R^1-COOH umgesetzt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß in die carboxylgruppenhaltigen Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Diaminodicarbonsäuren und Diisocyanaten und/oder carboxylgruppenhaltigen Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Dihydroxydicarbonsäuren und Diisocyanaten und/oder carboxylgruppenhaltigen Polyadditionsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Tetracarbonsäureanhydriden und Diaminverbindungen, die Reste R^1 in einer solchen Menge eingeführt werden, daß das Verhältnis der Reste R^1 zu den Carboxylgruppen der carboxylgruppenhaltigen Polyadditionsprodukte 1 : 1 bis 0,05 : 1 beträgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Tetracarbonsäureanhydrid Pyromellitsäureanhydrid und/oder Benzophenontetracarbonsäureanhydrid eingesetzt werden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Dihydroxydicarbonsäure 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure eingesetzt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Diaminodicarbonsäure 4,4'-Diaminodiphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure eingesetzt wird.

15. Strahlungsempfindliche Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorstufen (a) nicht ausschließlich über die Reste R^1 vernetzbar sind, sondern zusätzlich weitere, strahlungsempfindliche Reste enthalten, insbesondere Reste mit ethylenischen Doppelbindungen und/oder Reste, die mit Bisaziden vernetzen.

16. Strahlungsempfindliche Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie Kombinationen unterschiedlicher Reste R^1 enthalten.

17. Strahlungsempfindliche Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 9, 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungsempfindlichen Gemische zusätzlich andere strahlungsempfindliche Stoffe und/oder nicht strahlungsempfindliche Stoffe enthalten.

18. Verwendung der strahlungsempfindlichen Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder 15 bis 16 zur Erzeugung schützender und isolierender Schichten für die Anwendung beim Aufbau gedruckter Schaltungen und integrierter Schaltkreise, wobei sie einer Strahlenvernetzung und/oder thermischen Nachbehandlung unterzogen werden.

19. Verwendung der strahlungsempfindlichen Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder 15 bis 17 zur Erzeugung schützender und isolierender Schichten für die Anwendung beim Aufbau gedruckter Schaltungen und integrierter Schaltkreise, wobei sie unter einer Maske belichtet und dadurch partiell strahlenvernetzt, danach mit geeigneten Lösemitteln strukturiert und dann gegebenenfalls einer thermischen Nachbehandlung unterzogen werden.

20. Verwendung der strahlungsempfindlichen Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder 15 bis 17 für Lacke, Einbettungsmaterialien und Überzugsmittel.